N° d'ordre :
179

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIEN BABIN
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1ère Thèse - **Contribution à l'étude de la surfusion des solutions salines aqueuses.**

2ème Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 4 Octobre 1966 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, Professeur

M. P. FLEURY, Directeur Général de l'Institut National d'Optique

M. R. SERVANT, Professeur

M. C. LAFARGUE, Professeur

1966

N° d'ordre :
179

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIEN BABIN
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1ère Thèse - **Contribution à l'étude de la surfusion des solutions salines aqueuses.**

2ème Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 4 Octobre 1966 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, Professeur

M. P. FLEURY, Directeur Général de l'Institut National d'Optique

M. R. SERVANT, Professeur

M. C. LAFARGUE, Professeur

1966

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire .... M. BRUS

Doyen ..... M. CALAS

Professeurs honoraires

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	QUELET	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M.	DANGEARD	Botanique
M.	GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M.	CAU	Physique expérimentale
M.	BRUS	Chimie
M.	AVEL	Zoologie et physiologie animale
M.	ROUSSET	Physique Générale
M.	ROGER	Mécanique rationnelle
M.	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M.	DUFRESNOY	Mathématiques générales
M.	LAFON	Physiologie générale
M.	BOUNHIOL	Biologie animale
M.	SERVANT	Physique
M.	CALAS	Chimie organique
M.	GAY	Cristallographie et minéralogie
M.	PACAULT	Chimie Physique
M.	SCHOELLER	Géologie
M.	DAVID	Biologie végétale
M.	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M.	CAMBAR	Biologie animale
M.	VIGNEAUX	Géologie
M.	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M.	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M.	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et Chimie Agricole
M.	RISS	Mathématiques
M.	GUIZONNIER	Physique
M.	HAGET	Zoologie expérimentale

M.	SEMIROT	Astronomie
M.	CHASTEL	Physique nucléaire
M.	HAGENMULLER	Chimie minérale
M.	ALLARD	Chimie
M.	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
M.	LOUDETTE	Mécanique Physique
M.	PATY	Chimie
M.	BORDES	Préhistoire
M.	SECHET	Botanique
M.	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU
M.	BAGANAS	Mathématiques
M.	VALENTIN	Radioélectricité
M.	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	EYME	Botanique
M.	FRAINNET	Chimie organique
M.	RUAMPS	Physique électronique
M.	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	HOARAU	Chimie physique
M.	LALANDE	Chimie appliquée
M.	MARCHAND	Chimie
M.	GOTTIS	Géologie dynamique
M.	LEMANCEAU	Chimie
M.	CLASTRE	Cristallographie physique
M.	BLONDEL	Mathématiques
M.	SOURRISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M.	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M.	MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle	FAURE-MURET	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
M.	ROCH	Physique
M.	LOCHET	Physique
M.	VALADE	Chimie organique
M.	VINDT	Biologie végétale
M.	REGNIER	Mathématiques
M.	DESTRIAU	Chimie
M.	PETIT	Physique corpusculaire
M.	CLIN	Géologie
M.	BARAUD	Chimie biologique
M.	EMBERGER	Géologie
M.	CARDO	Psychophysiologie
M.	SIMONOFF	Chimie physique
M.	BOTHOREL	Chimie
M.	CHARRU	Physique M.P.C.
M.	LASCOMBE	Chimie
M.	N...	Calcul infinitésimal
M.	RIMPAULT	Physique théorique

Maître de Conférences honoraire ..... M. DE PUYMALY

Maître de Conférences associé ..... M. TRAN TRONG

Maîtres de Conférences

M.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	BARETS	Biologie animale
M.	GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	HARDY	Chimie minérale
M.	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de PAU
Mme	VINH MAU.....	Physique théorique
M.	ROUSSEAU	Physique
M.	RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M.	PINEAU	Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	DUBOST	Physique - C.S.U. de PAU
M.	DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M.	MENNRATH	Physique
M.	LEVEQUE	Géologie approfondie
M.	ANDRE	Biologie générale
Mlle	DUTRIEU	Physiologie animale
Mme	PETIT	Physique
M.	RAULT.....	Chimie minérale
M.	BOUAS-LAURENT.....	Chimie organique
Mme	LEHMANN	Calcul des probabilités
M.	LEHMANN.....	Mathématiques
M.	MATTENET	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif .....M. LLORENS

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE

en hommage de profonde gratitude

A TOUS LES MIENS

Ce travail a été réalisé à la Faculté des Sciences de l'Université de BORDEAUX (Collège Scientifique Universitaire de PAU) sous la Direction de Monsieur le Professeur C.LAFARGUE. Je lui exprime ma plus vive gratitude pour ses conseils et pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner.

Ma respectueuse reconnaissance est acquise à Monsieur le Professeur A.ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, à Monsieur le Professeur P.FLEURY, Directeur Général de l'Institut National d'Optique, ainsi qu'à Monsieur le Professeur R.SERVANT qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux et ont accepté de faire partie du Jury de cette thése.

Je remercie très cordialement tous mes camarades de laboratoire dont j'ai constamment apprécié le dévouement et l'excellent esprit d'équipe.

I PARTIE

INTRODUCTION

I PARTIE

INTRODUCTION

A) SURFUSION DE L'EAU PURE - RAPPEL HISTORIQUE

L'eau se trouve en état de surfusion lorsqu'elle constitue une phase liquide homogène, sans trace de glace, à des températures inférieures à celle correspondant à l'équilibre glace-eau liquide sous une pression donnée.

En raison de l'importance que ce problème revêt, notamment en physique de l'atmosphère, la surfusion de l'eau a fait, depuis plus d'un siècle, l'objet de recherches nombreuses et approfondies.

1°) Recherches antérieures à 1952

Une bibliographie très complète des travaux antérieurs à 1952 figurant dans la thèse de C. LAFARGUE, nous nous bornons à renvoyer à cette dernière, tout en en rapportant les éléments essentiels.

Les méthodes utilisées

Les expériences ont porté soit sur des volumes étendus d'eau, soit sur

de petites quantités (expériences dans des tubes capillaires ou sur des globules).

Parmi les recherches effectuées sur des gouttelettes, les unes ont porté sur des gouttes isolées, les autres sur des brouillards obtenus par détente ou par refroidissement d'une masse d'air humide.

Les résultats obtenus

Les auteurs ayant expérimenté sur de grandes masses d'eau indiquent des surfusions du même ordre : 12°C (G.D. FAHRENHEIT 1724) , 12°C (J.L. GAY-LUSSAC 1836) , 11°C (BLAGDEN 1788). Exceptionnellement, J. MEYER et W. PFAFF (1935) indiquent des surfusions de 24°C après filtration de l'eau, et de 33°C après plusieurs distillations et lessivages soignés. De même , SMITH - JOHANNSEN (1948) prolongent les surfusions d'une eau très pure de 24°C à 30°C et 38,5°C après irradiation ultrasonique sous un mégacycle.

Dans des tubes capillaires, DESPRETZ (1839) observe des surfusions de 20°C , SORBY (1859) de 17°C dans des tubes de moins de 0,1 mm de diamètre.

A. MOUSSON (1858) et L. DUFOUR (1861) observent pour de petits globules d'eau, des surfusions de 20°C.

H. WEICKMANN (1942), V.J. SCHAEFER (1946) B.M. CWILONG (1947), E.M. FOURNIER D'ALBE (1949) , H.P. PALMER (1949) notent la glaciation des brouillards artificiels surfondus entre -38,9° et -41,5° ou plus rarement à partir de -32°C.

Les surfusions signalées par W.RAU en 1944 (72°C) et E. BRUN 1946 (100°C) et par M. PLAN ne doivent sans doute être retenues qu'avec réserves.

HEVERLY et JOHNSOHN (1948) montrent que la congélation des gouttes est d'autant plus basse que les gouttes sont plus petites.

E. DORSEY (1938) et Y. DOUCET (1946) montrent que la présence de corps étrangers dans l'eau diminue sa capacité de surfusion.

Plus contradictoires sont les résultats concernant l'influence de l'agitation mécanique sur la capacité de surfusion de l'eau. L'anecdote suivante, relative à G.D. FAHRENHEIT pourrait sembler concluante à ce sujet : ayant fait un faux pas alors qu'il transportait un matras contenant de l'eau surfondue à - 12°C , il agita le vase : l'eau congela instantanément. Ce résultat, en accord avec des observations de H. T. BARNES (1906) est par contre en contradiction absolue avec les résultats de DESPRETZ (1839) et de L. DUFOUR (1861).

Les interprétations

Presque tous les auteurs ont cherché à expliquer les congélations observées par l'intervention de substances glaçogènes, dénommées "noyaux de congélation atmosphériques".

W. FINDEISEN et G. SCHULZ (1944) croient pouvoir déduire de leurs expériences la présence dans l'air atmosphérique de deux types distincts de noyaux de congélation : les noyaux du type I , actifs entre 0°C et - 32°C, les noyaux du type II , actifs au dessous de - 32°C, beaucoup plus nombreux.

B.M. CWILONG (1947) utilisant une chambre à détente, attribue les glaciations observées vers - 41°C à une condensation solide sur des ions, et les glaciations entre - 32° et - 41°C à l'intervention de noyaux de congélation atmosphériques. Ceux-ci seraient totalement absents au sommet de la Jungfraujoch, mais seraient par contre très nombreux à Wellington (Nouvelle Zélande), par brise de mer.

A.W. BREWER et H.P. PALMER (1949) attribuent la congélation des gouttes d'eau vers - 41°C à l'intervention de noyaux de congélation produits par l'irradiation U.V. des gaz dans la haute atmosphère.

W. RAU (1949) déduit de ses expériences le "spectre des noyaux de congélation atmosphériques" actifs entre 0°C et -27°C.

KOTARO-HONDA (1949) montre que la formation d'une pellicule superficielle de glace est responsable de pressions internes très élevées dans les gouttes d'eau, et suggère que l'on pourrait ainsi expliquer les glaciations observées entre -20°C et -30°C. Par exemple, à une pression interne de 3280 atmosphères correspondrait une température de congélation de l'eau de -26,4°C .

Dans une étude critique publiée en 1950, J.B. MASON croit pouvoir conclure que :

- les noyaux responsables des glaciations observées entre 0°C et -32°C sont des particules solides insolubles dans l'eau.

- les noyaux actifs entre -32°C et -41°C sont des gouttelettes d'une solution de sel marin.

- les noyaux actifs à -41°C sont des gouttelettes de solution de chlorure de sodium pur, ou des noyaux gazeux d'origine industrielle ou résultant de l'irradiation U.V. des gaz de la haute atmosphère.

L. FACY (1950), étudiant l'action de diverses substances dissipées par voie sèche au sein d'un brouillard artificiel surfondu, les trouve actives vers -32°C - 22°C , ou entre -18°C et -20°C . Il suggère que les congélations observées vers -32°C pourraient être attribuées à des noyaux salins de chlorure de magnésium présent dans l'atmosphère et les congélations vers -20°C à des noyaux de chlorure de sodium.

2°) Les travaux de C. LAFARGUE

Etudiant la surfusion de gouttelettes d'eau, de quelques microns à quelques millimètres de diamètre, C.LAFARGUE (1951 et 1952) constate que la température de congélation d'une goutte d'eau, généralement bien définie, dépend de ses

dimensions.

Des gouttes de quelques microns de diamètre congèlent vers -41°C seulement. Par contre, des gouttes de plus de 500 microns de diamètre peuvent congeler dès une température critique T_c , dépendant de l'échantillon d'eau utilisé, et généralement comprise entre -10°C et -20°C.

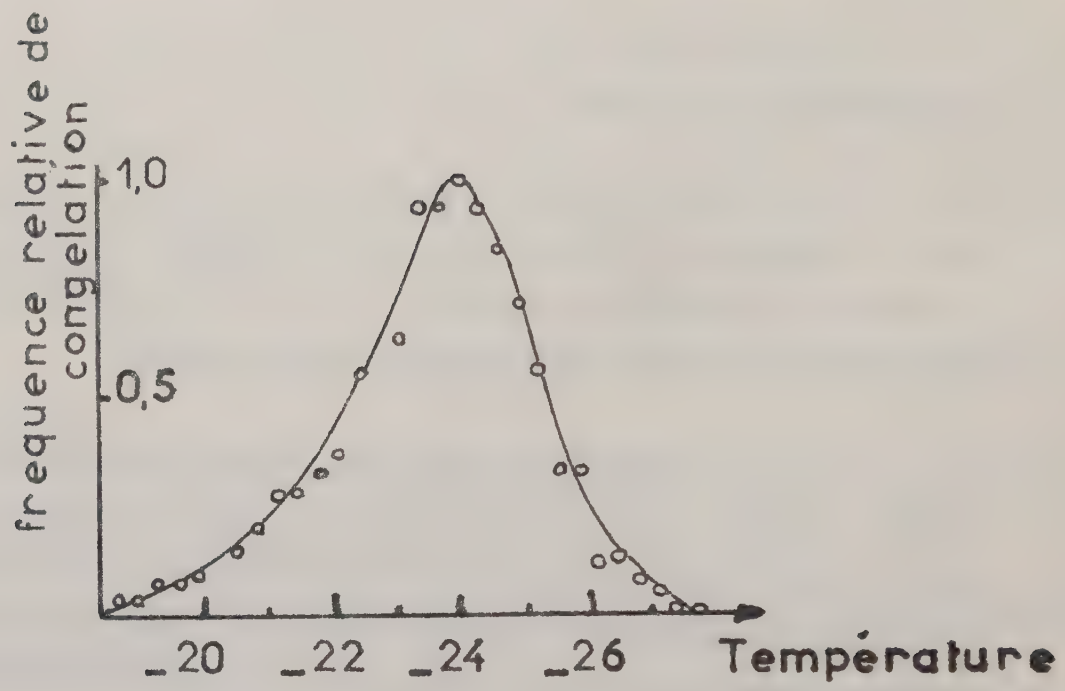
Entre -41°C et la température critique T_c , la congélation se produirait au voisinage de seuils formant une suite discontinue : -39,7°C ; -27,2°C ; -24°C et -20°C. La probabilité de congélation d'une goutte d'eau à un seuil donné dépendrait à la fois de ses dimensions et de la nature de l'eau utilisée.

Les seuils sont attribués par l'auteur aux propriétés structurales du liquide : des germes de glace préexisteraient en quelque sorte dans le liquide, résultant de l'ordre à faible portée révélé par la diffraction des rayons X ; leurs dimensions variant nécessairement de façon discontinue, les germes amorceraient la rupture de la surfusion au voisinage de seuils plus probables de congélation formant eux-mêmes une suite discontinue.

3°) Recherches effectuées depuis 1952

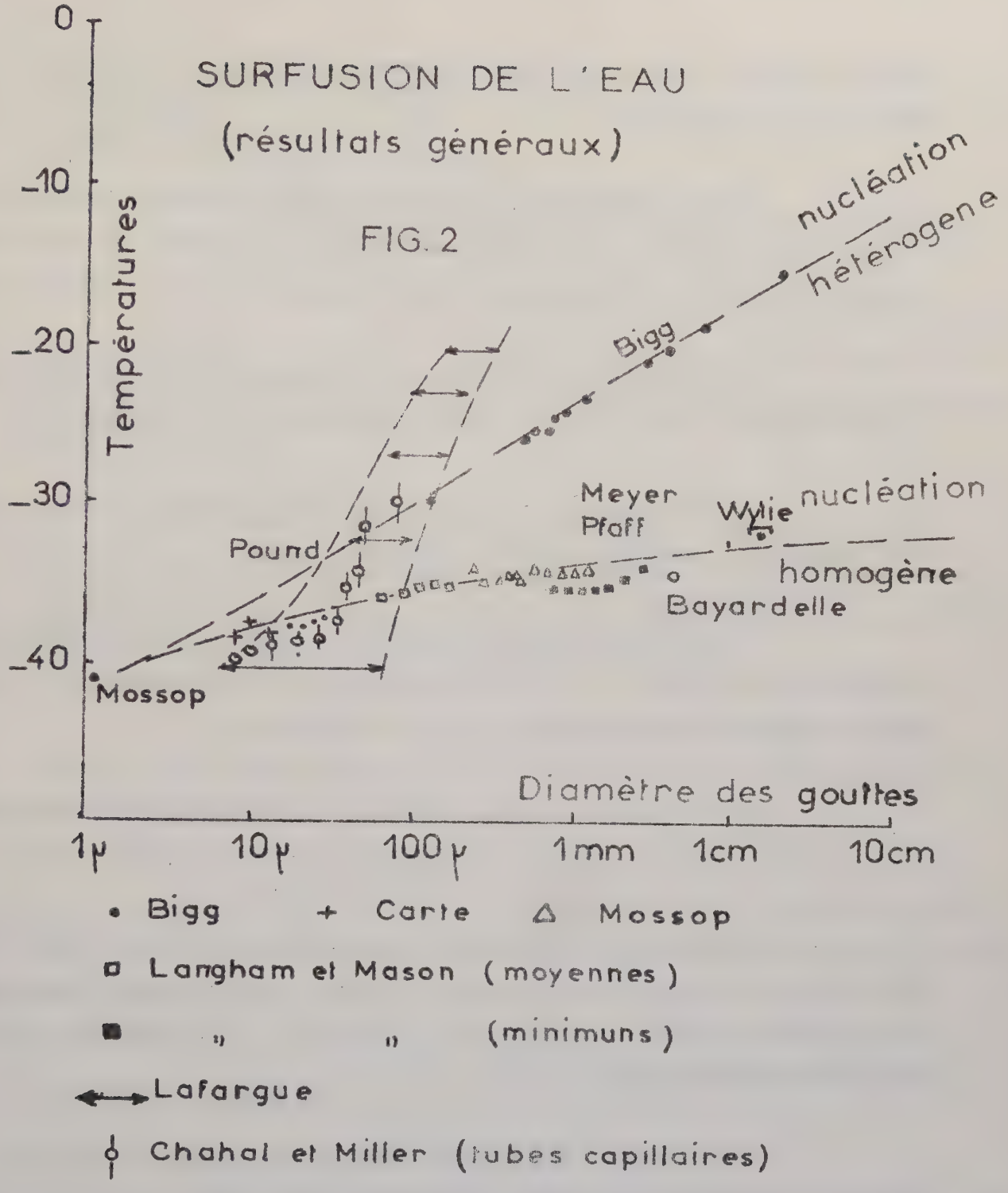
J.B. MASON (1952) montre, à partir de la théorie de TURNBULL, que la vitesse de nucléation, au sein de l'eau surfondue, doit croître dans des proportions considérables vers -40°C. Rejetant des hypothèses qu'il avait précédemment formulées (action de noyaux gazeux d'origine industrielle ou résultant de l'irradiation U.V. des gaz de la haute atmosphère), il en déduit une nouvelle interprétation des congélations observées au voisinage de cette température.

BIGG (1953), utilisant de l'eau bidistillée trouve -24°C comme température de congélation de gouttes de 1 mm de diamètre (température la plus probable résultant d'un dépouillement statistique portant sur 1 127 gouttes) Figure I. Pour des



CONGELATION DE 1127 GOUTTES DE 1 mm DE DIAMETRE (d'après BIGG)

FIG. 1


SURFUSION DE L'EAU
(résultats généraux)
FIG. 2
Températures
0
-10
-20
-30
-40
nucléation hétérogene
Bigg
Meyer
Pfaff
Wylie
nucléation homogène
Pound
Bayardelle
Mossop
Diamètre des gouttes
1μ
10μ
100μ
1mm
1cm
10cm
• Bigg + Carte △ Mossop
Langham et Mason (moyennes)
" " (minimuns)
Lafargue
Chahal et Miller (tubes capillaires)

gouttes de diamètre compris entre 15 et 50 microns il donne des valeurs comprises entre -36,2°C et -37,6°C.

POUND (1953) donne, pour de l'eau condensée dans de l'huile de silicone sous forme d'émulsion, une température moyenne de congélation de -39°C, avec une valeur minimum de -42° C (gouttes de diamètre compris entre 20 et 50 microns).

BAYARDELLE (1954) reprenant le dispositif de C. LAFARGUE avec de l'eau bidistillée, obtient -34°C avec des gouttes de 4 à 6 mm de diamètre.

JACOBI (1955) observe la congélation de gouttes de 3,5 microns entre -34°C et -37°C sur support de collodion porté par du métal.

MOSSOP (1955) condense la vapeur d'eau sur du verre ou de la silice et constate que les gouttes d'un diamètre compris entre 0,25 micron et 1,05 mm congèlent entre -33,8°C et -34,7°C .

CARTE (1956), avec des gouttes de 9 à 30 microns sur métal protégé par une huile de silicone obtient des températures allant de -37,3°C à -38,2°C.

D'après des résultats assez remarquables rapportés par TAKEO HORI (1956), des lames minces d'eau, d'épaisseur 1 micron, comprises entre deux surfaces de verre de faible courbure, congèleraient en dessous de -90°C. Cette valeur a été mise en doute ultérieurement.

PRUPPACHER (1963) donne -33°C pour des gouttes de 1 mm d'eau distillée et désionisée (résistivité 8×10^{-8} ohms cm^{-1}) et -24°C pour l'eau filtrée sur filtres millipores (pores de $\frac{1}{100}$ micron) .

CHAHAL et MILLER (1965) utilisant des tubes capillaires de diamètres compris entre 2 et 20 microns observent des congélations autour de -40°C, à des

températures que l'on retrouve pour des gouttes d'un volume sensiblement équivalent à celui du volume capillaire étudié.

La plupart des résultats précédents sont rassemblés sur la Figure 2.

De nombreux auteurs ont cherché à provoquer la congélation de l'eau surfondue au moyen de particules en général peu solubles ; certains en plaçant l'eau surfondue au contact de faces cristallines étendues susceptibles de provoquer la congélation par épitaxie.

Nous signalerons à ce sujet les travaux de G. SOULAGE (1956) sur les noyaux de congélation de l'atmosphère, ceux de SERPOLAY (1958-1959) sur l'activité glaçogène des aérosols d'oxydes métalliques ou de métaux. Selon les travaux D'ULRICH KATZ (1962) les produits les plus actifs seraient AgI et CuS.

R. MONTMORY étudie l'épitaxie de surfaces étendues (1956).
B.et R. POWER (1962) montrent que la leucine sur kaolin provoque la glaciation de l'eau à -6,5°C.

N. FUKUTA (1966), étudiant l'action de 329 composés organiques, en trouve plus de 20 provoquant la congélation des brouillards à des températures supérieures à -5°C.

R.G. KNOLLENBERG (1966) constate une action remarquable de l'urée due sans doute à l'endothermicité de sa dissolution.

Parmi tous ces produits l'iodure d'argent connait une importante application pratique dans la recherche de précipitations atmosphériques provoquées ou dans les opérations de lutte contre la grêle, l'iodure pouvant être fixé sur des poussières siliceuses du type lévilite (G.BIDAULT 1960).

L'analyse précédente révèle bien l'extraordinaire complexité du problème. Il semble néanmoins que l'on puisse en dégager les principaux caractères suivants .

Tous les auteurs s'accordent à penser que, pour un échantillon d'eau donné, la température de congélation est d'autant plus basse que le volume de la phase liquide est plus faible.

Il est, par ailleurs, hors de doute que la nature de l'eau utilisée joue un rôle. Néanmoins, si l'on excepte quelques résultats qui n'ont pu être reproduits (- 72°C RAU ; - 100°C M. PLAN et EM.BRUN ; - 90°C TAKEO HORI) , les températures de congélation signalées par tous les auteurs restent comprises, ainsi que l'avait mis en évidence C.LAFARGUE, entre:

- une température critique supérieure T_c située, pour l'eau distillée ou même l'eau de distribution urbaine à - 14°C $\pm$ 2°C

- une température critique inférieure commune à tous les types d'eau, située à - 39°C $\pm$ 2°C .

En ce qui concerne le mécanisme même de la congélation, trois types de théories s'affrontent :

- la théorie suivant laquelle la rupture de la surfusion serait due à l'action de noyaux de congélation atmosphériques. De très nombreux travaux ont été effectués depuis pour déterminer le "spectre de ces noyaux" renseignant sur le nombre de noyaux actifs à une température donnée.

- les théories suivant lesquelles on aurait affaire, au dessous d'une certaine température (généralement fixée à - 33°C) à des nucléations homogènes auxquelles la théorie de TURNBULL serait applicable et au dessus de cette température à des nucléations hétérogènes dues à l'action de noyaux de congélation.

- la théorie développée par C.LAFARGUE tenant compte de la structure du liquide révélée par les rayons X , suivant laquelle les températures de congélation observées dépendraient des dimensions des premières sphères de coordination moléculaire traduisant l'ordre à faible portée dans le liquide, les particules étrangères au liquide pouvant altérer cette structure.

B) SURFUSION DES SOLUTIONS SALINES - RAPPEL HISTORIQUE

F. HOLLSTEIN (1949) opérant sur des solutions aqueuses de chlorure de sodium et sur des volumes de 2 cm^3 et C.LAFARGUE (1952) étudiant diverses solutions salines sous des volumes de quelques mm^3 trouvent le même taux critique de surfusion que pour l'eau pure, soit 14°C environ. Le taux de surfusion dépendrait donc peu de la nature du sel dissous et de sa concentration ce qui permettrait de déduire par translation, de la branche normale de congélation de la solution, une courbe d'hypercongélation délimitant la zone de stabilité des solutions surfondues du côté des grands volumes.

PRUPPACHER (1963) étudiant la surfusion de gouttes de 1 mm de diamètre de solutions filtrées sur filtres millipores, les concentrations restant inférieures à la normalité 2 , trouve comme pour l'eau pure un taux de surfusion de 24°C. Ces résultats laissent ainsi prévoir l'existence d'une courbe d'hypercongélation, relative à un seuil signalé par C. LAFARGUE pour l'eau pure.

Il nous a paru intéressant de reprendre, en les précisant et en les complétant ces travaux et d'examiner notamment si pour des volumes de l'ordre du micron-cube on trouve pour les solutions salines aqueuses un taux de surfusion comparable à celui que l'on observe pour l'eau pure et dans quelle mesure ce taux de

surfusion dépend de la concentration de la solution.

Cette étude présente un double intérêt :

- Il est important de savoir si, pour une solution saline donnée, on peut définir par rapport au diagramme de solubilité du sel un domaine de stabilité correspondant à des solutions surfondues

- On peut espérer, en précisant le rôle joué par le sel dissous, obtenir des indications sur le mécanisme du changement d'état.

Les expériences étant longues et délicates, notre étude a porté essentiellement sur des solutions aqueuses de chlorure de potassium ; mais, ainsi que nous l'indiquerons, les résultats que nous avons obtenus semblent avoir un vaste caractère de généralité. Ils ont été retrouvés, en effet, pour toutes les solutions salines aqueuses qui ont été expérimentées au Laboratoire. Nous citerons occasionnellement au cours de ce travail ces résultats qui confirment nos conclusions.

II PARTIE

RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS SALINES

- DEFINITIONS -

II PARTIE

RAPPELS THEORIQUES SUR LES SOLUTIONS SALINES

- DEFINITIONS -

A) EQUILIBRES STABLES EN SOLUTION

Les corps purs peuvent se présenter sous plusieurs phases en état d'équilibre thermodynamique stable ; par exemple l'eau et la glace, sous des volumes macroscopiques sont en équilibre avec la vapeur d'eau à la température du point triple Θ_o de 273,16°K . C'est un équilibre invariant.

Si l'on dissout un sel dans l'eau et que la vapeur soit en équilibre avec la solution et la glace, le système devient monovariant . Il en serait de même si la vapeur était en équilibre avec la solution et le sel solide. En présence de sel solide et de glace, la vapeur en équilibre avec la solution donne à nouveau un équilibre invariant (Θ point triple eutectique).

Si la phase vapeur disparait, la solution, en présence d'une seule phase solide (glace ou sel), fournit un équilibre bivariant ; la température d'équilibre dépend alors de la pression et de la concentration en sel de la phase liquide ; mais la valeur de cette température d'équilibre glace-solution dépend peu de la pressio1,

du moins dans le domaine des ordres de grandeur envisagés au cours de nos expériences (figure 3). En effet la courbe d'équilibre glace-solution, sensiblement parallèle à celle de l'équilibre glace-eau pure, elle même pratiquement parallèle à l'axe des pressions fournit un abaissement cryométrique ΔT , pour une pression de l'ordre de l'atmosphère, pratiquement identique à l'abaissement ΔT_o obtenu en présence de la phase vapeur. Il n'y aura donc pas lieu de tenir compte de la présence de phase vapeur dans une étude cryométrique ou dans un diagramme de phases, qui, comme on le sait, fournit la relation entre la concentration en solution et la température d'équilibre - sel (ou glace) - solution. Nous porterons les températures en abscisses et les fractions molaires du soluté en ordonnées (Figure 4).

Dans les cas les plus simples le diagramme se compose de 2 courbes, l'une dite de congélation l'autre de solubilité. Elles se coupent au point eutectique E .

Si l'on refroidit une solution de concentration C_m inférieure à celle du point eutectique à partir d'une température supérieure ou égale à 0°C , on peut observer que, mis en présence de la solution à température supérieure à t_m un fragment de glace disparait par fusion. A partir de la température t_m un fragment de glace tend à se développer si on refroidit le mélange. La concentration globale de ce mélange hétérogène reste constante, le point figuratif correspondant décrit me ; la concentration de la phase liquide, par contre, évolue au cours du refroidissement, elle croît, car la glace se développe aux dépens de l'eau de la solution ; le point figuratif suit m E . Au point E les conditions de température et concentrations réalisées permettent au sel solide de coexister avec la glace et la solution. A température inférieure à t_E , l'introduction de sel solide dans le mélange déclenche la solidification complète.

Un raisonnement analogue s'applique aux solutions de concentrations supérieures à la valeur eutectique (évolutions m' e' et m'E).

L'ensemble O E , E m' constitue le "liquidus", limite séparant les domaines d'équilibres stables solution et solution en présence d'une phase solide.

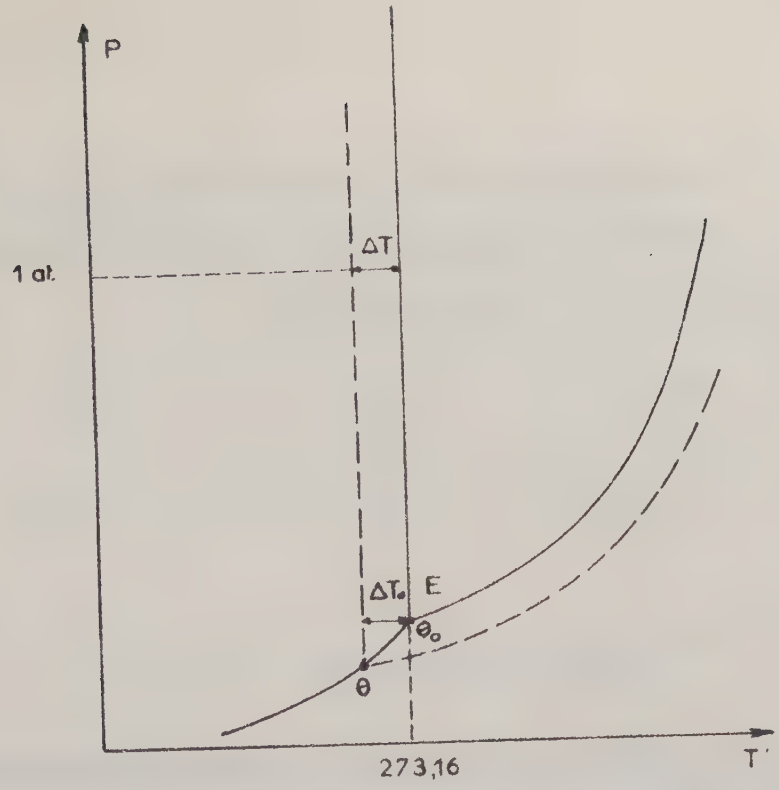


FIG 3

DIAGRAMME DE PHASE

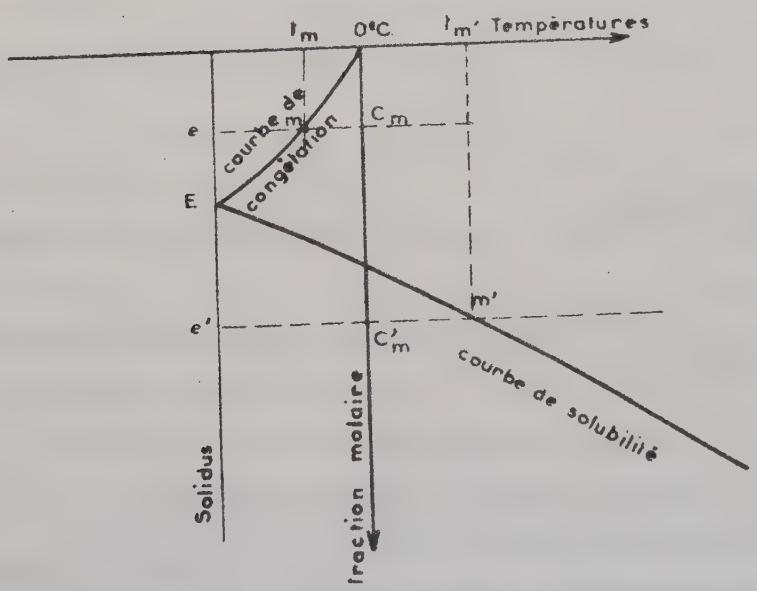


FIG. 4

Le parallèle à l'axe des concentrations passant par E représente le "solidus". Les températures inférieures à t_E ne peuvent fournir que des mélanges entièrement solides en état d'équilibres stables.

B) EQUILIBRES METASTABLES EN SOLUTION

1°) Cas général

Les solides, glace ou sel, ne pouvaient précédemment se développer que pour des températures respectivement inférieures à t_m ou $t_{m'}$.

En l'absence de ces solides introduits de l'extérieur, l'expérience montre qu'on peut conserver la phase liquide, sans trace de congélation ou de cristallisation, en la refroidissant au dessous de t_m ou $t_{m'}$.

La solution de concentration C_m, en l'absence de glace, à des températures inférieures à t_m est dite surfondue ou en état de surfusion.

La solution de concentration $C_{m'}$, en l'absence de sel solide, à des températures inférieures à $t_{m'}$ est dite sursaturée ou en état de sursaturation.

On sait que l'introduction d'un germe microscopique de glace ou du sel dissous rompt immédiatement la surfusion ou la sursaturation. Les états surfondus ou sursaturés sont donc instables vis à vis de l'introduction de germes solides convenables ; mais par rapport à d'autres interventions ils sont parfaitement stables : on peut en effet modifier leur température, leur concentration (par évaporation ou réhydratation progressives) même dans d'assez larges limites, sans rompre ces états d'équilibre. Ces états qui sont des états d'équilibre sont qualifiés de métastables ;

la métastabilité définit donc un état d'équilibre stable par rapport à un certain nombre de facteurs, mais instable par rapport à au moins un facteur.

Le potentiel thermodynamique d'un système en état d'équilibre métastable ne possède pas la valeur minimum absolue compatible avec les conditions de température, pression, concentration globale imposées au système.

2°) Branches métastables du liquidus

Lorsqu'un mélange eau-sel a été complètement solidifié puis soumis au réchauffement, on obtient la fusion eutectique sans anomalie à t_E , quelle que soit la concentration initiale ; en poursuivant le réchauffement on fait évoluer la phase liquide en présence de solide en excès et son point figuratif décrit soit la branche de congélation, soit celle de solubilité.

Envisageons, le permier cas : Une solution de concentration en sel supérieure à C_m est en équilibre stable avec de la glace. Arrêtons le réchauffement avant d'atteindre t_m , température limite de disparition de la glace et refroidissons le mélange à nouveau ; comme la glace est présente l'équilibre stable subsiste, le point figuratif décrit la courbe de congélation, parvient en E , mais, en l'absence de germe salin, l'expérience montre que dans la plupart des cas la température peut s'abaisser au dessous de t_E sans que le sel solide apparaisse. On peut donc affirmer que le système réalise un état d'équilibre toujours stable par rapport à la glace, mais instable par rapport au sel solide.

On peut aussi bien réaliser un équilibre stable par rapport au sel, instable par rapport à la glace.

Ceci établit l'existence de branches métastables extrapolées des courbes de congélation et solubilité. La figure 5 montre des zones de métastabilités diverses. Les zones hachurées montrent des points figuratifs d'équilibres en solution qui ne sont instables que par rapport à une seule phase solide. La zone quadrillée est instable pour les deux phases solides (solutions de concentrations encadrant la valeur eutectique).

3°) Taux de métastabilité

La différence entre équilibre métastable et stable peut être évaluée de façons diverses, selon l'état d'équilibre stable servant de point de comparaison.

Si l'on impose une concentration de la phase aqueuse identique dans les deux cas on peut appeler taux de surfusion en température Δt_s ou taux de sursaturation en température $\Delta t_{s'}$, la différence entre la température d'équilibre glace-solution (ou sel-solution) et la température effectivement réalisée de la solution pour la concentration considérée. Δt_s $\Delta t_{s'}$ sont positifs.

Si l'on s'impose une température définie pour la phase aqueuse ; on appellera ΔC_s taux de surfusion ou $\Delta C_{s'}$ de sursaturation en concentration à température donnée, la différence entre la fraction molaire de l'eau en solution (cas de la surfusion) ou du sel en solution (cas de la sursaturation) et leurs valeurs respectives dans le cas d'équilibres stables à la même température. Ces valeurs sont toujours positives.

Remarque : Quand on refroidit une solution en état d'équilibre stable avec une seule phase solide ; le taux de métastabilité, aux températures inférieures à la valeur eutectique, doit-il s'évaluer par rapport à la température d'équilibre (à même fraction molaire) ou par rapport à la température eutectique ?

BRANCHES ET ZONES METASTABLES DU DIAGRAMME DE PHASES

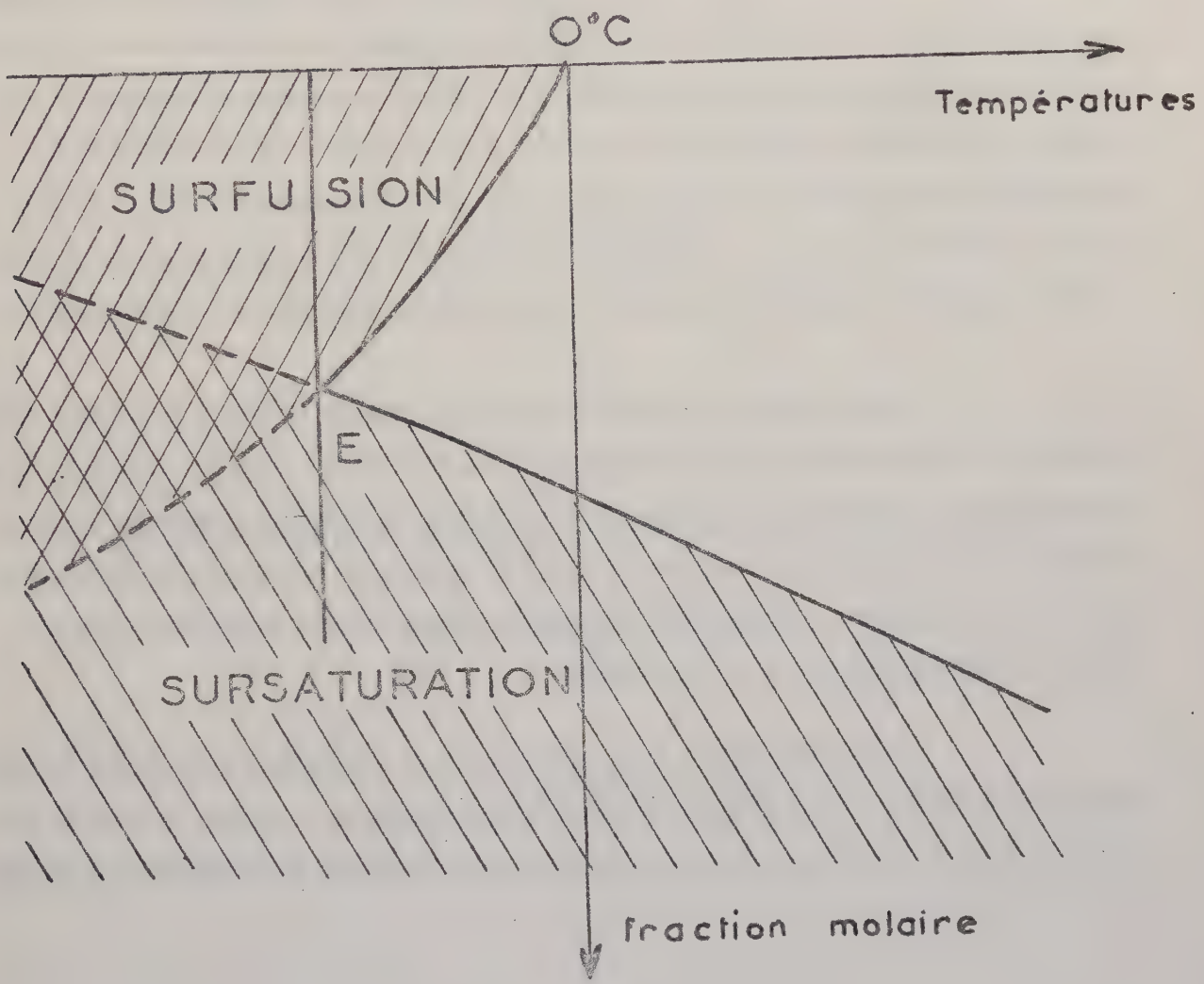


FIG. 5

——— Liquidus (équilibre stable)

– – –. Liquidus (équilibre métastable)

Il semblerait que cette seconde valeur soit à retenir puisque le système évolue à la rupture d'état métastable vers cet équilibre eutectique, mélange hétérogène sel solide - glace.

En fait la suite de nos travaux montre que la rupture de sursaturation se produit au point de rencontre de la branche métastable de congélation et de la courbe d'hypersolubilité du sel et que la rupture de surfusion se produit au point de rencontre de la branche métastable de solubilité et de la courbe d'hypercongélation. D'une façon très générale les taux de métastabilité en température à concentration donnée s'évalueront donc par la différence des coordonnées températures entre la courbe d'équilibre stable et la courbe de rupture d'état métastable correspondante.

Bien entendu on peut tout aussi bien utiliser d'autres grandeurs caractérisant, de façon intensive, la métastabilité d'un équilibre : écarts d'activité, de grandeurs molaires caractéristiques quelconques, écarts d'entropie, d'énergie libre ou enthalpie libre molaires. On peut aussi a priori également envisager, au lieu des différences, les rapports entre elles des valeurs prises par ces grandeurs dans les deux cas d'équilibres stable et métastable.

La recherche des lois expérimentales éventuelles concernant les équilibres métastables doit tenir compte des diverses manières d'évaluer le taux de métastabilité pour obtenir une expression générale en vue d'une interprétation théorique.

III PARTIE

SURFUSION DE VOLUMES DE SOLUTIONS SALINES

DE L'ORDRE DU cm^3

III PARTIE

SURFUSION DE VOLUMES DE SOLUTIONS SALINES DE L'ORDRE DU cm^3

A) DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons opéré sur des volumes de solutions de 2 cm^3 environ.

Les solutions sont faites par dissolution du sel dans l'eau permutée et introduites par aspiration sous vide de trompe à eau dans des ampoules de verre scellées ensuite à la flamme.

La concentration est déterminée par argentimétrie à 1% près en valeur relative.

Chaque concentration est représentée par au moins 10 ampoules numérotées que l'on place dans un support en matière plastique susceptible d'être agité de façon régulière. Chaque série est étudiée au cours de 20 cycles de refroidissement - réchauffement successifs dans un thermostat à circulation d'alcool, refroidi à raison de $\frac{1}{2}$ degré par minute. La température de congélation est définie à environ 0,2° près, étant donnée la valeur des écarts possibles de température entre le bain et les ampoules, et entre les diverses parties du thermostat.

Dès sa congélation on enlève l'ampoule du bain sans attendre que toute la masse soit solidifiée car elle risque alors d'éclater et on note la température.

B) RESULTATS RELATIFS AUX SOLUTIONS DE K Cl

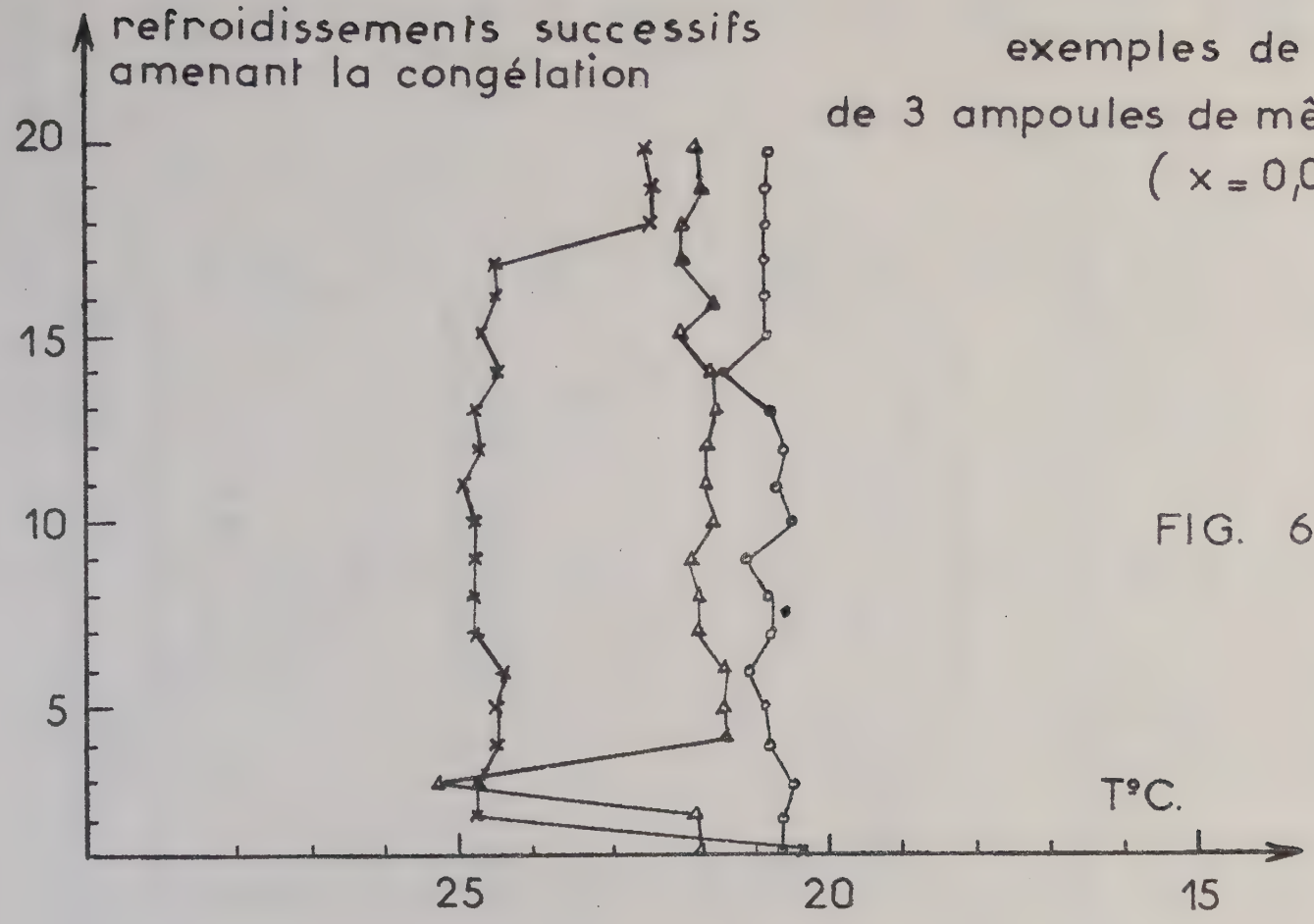
1°) L'agitation ne semble pas jouer un rôle important dans le phénomène de rupture de surfusion.

2°) Le maintien du bain pendant une demi-heure à une température de un ou deux degrés supérieure à celle prévue pour la congélation n'entraîne pas de congélation précoce. Il ne semble pas qu'on puisse dans ce cas faire apparaitre une "durée de vie" de ces ampoules, inférieure à une demi-heure.

3°) Dans l'ensemble les ampoules semblent subir une sorte d'évolution au cours des 2 ou 3 premiers cycles, la température de congélation tendant à s'abaisser légèrement, ensuite, mais parfois dès le début, la température de congélation d'une ampoule donnée oscille légèrement d'une expérience à l'autre autour d'une valeur moyenne avec des écarts qui, pour certaines ampoules ne dépassent pas 0,2° et pour d'autres vont de 0,4° à 0,7°. Les variations diminuent en général d'amplitude au cours des derniers cycles. Lorsqu'un tube congèle parfois à une température nettement en dehors des valeurs correspondant aux écarts que nous venons d'indiquer, cette température accidentelle est très proche de la température moyenne de congélation d'autres tubes (Figure 6).

Chaque ampoule possède donc un comportement bien défini. Ces remarques nous ont conduit à effectuer des statistiques de demi en demi degré, ce qui correspond à une précision de l'ordre de 0,3° sur la détermination des températures de congélation les plus probables (Figure 7). On appelle N_o le nombre total d'ampoules; ΔN le nombre ayant congelé dans un intervalle de température donné d'amplitude ΔT.

Les diagrammes obtenus en portant en abscisses les températures et en ordonnée la probabilité de congélation $\frac{1}{N_o} \frac{\Delta N}{\Delta T}$ dans un intervalle de $\frac{1}{2}$ degré



exemples de comportement
de 3 ampoules de même fraction molaire
(x = 0,042)

FIG. 6

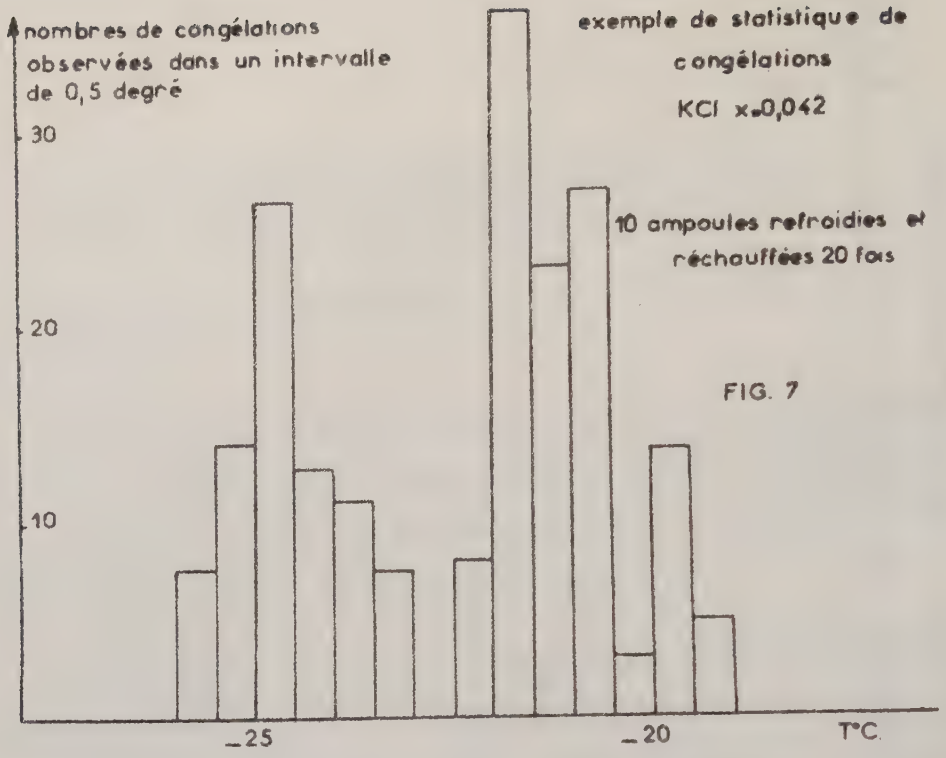

nombres de congélations
observées dans un intervalle
de 0,5 degré
30
20
10
exemple de statistique de
congélations
KCl x=0,042
10 ampoules refroidies et
réchauffées 20 fois
_25
_20
T°C.

FIG. 7

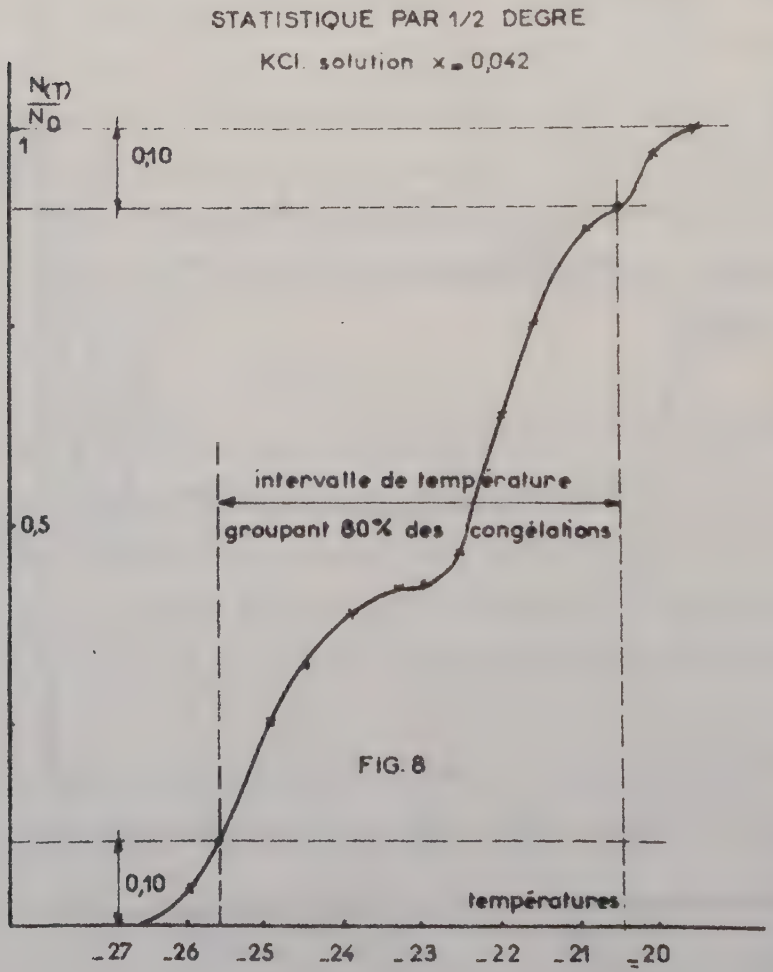
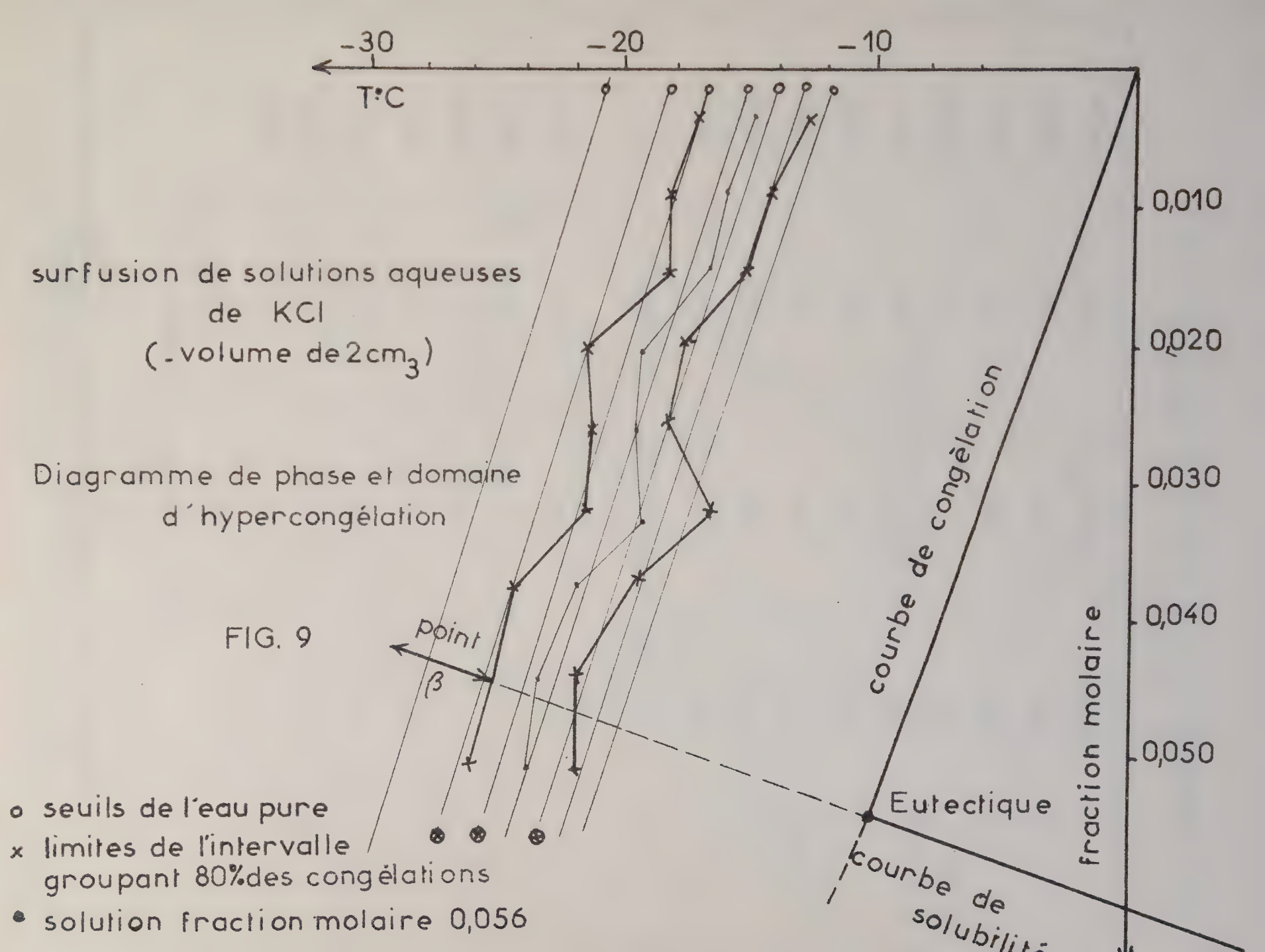

STATISTIQUE PAR 1/2 DEGRE
KCl. solution x = 0,042
N(T)/N0
1
0,10
0,5
intervalle de température
groupant 80% des congélations
0,10
températures
_27
_26
_25
_24
_23
_22
_21
_20

FIG. 8

Fractions molaires x	Température de congélation normale Δt_e	Température d'hypercongélation Δt_h	Taux de surfusion Δt_s	
	Tableau I $KCl - H_2O$ (2 cm^3)			
0	0°	- 14°	14°	
0, 009	- 1, 7°	- 16°	14°	
0, 015	- 2, 7°	- 16, 5°	14°	Point α
0, 027	- 4, 8°	- 20°	15°	- 18° ± 2°
0, 033	- 6°	- 19°	13°	
0, 038	- 7°	- 22°	15°	Point β - 22° ± 2°
0, 045	- 8, 5°	- 23, 5°	15°	
0, 051	- 10°	- 24°	14°	
	Tableau II $NH_4Cl - H_2O$ (2 cm^3)			
0, 065	- 1, 2°	- 13, 6°	12, 5°	
0, 012	- 2, 5°	- 17°	14, 5°	
0, 015	- 3, 2°	- 14°	11°	Point α
0, 015	- 3, 3°	- 15°	11, 7°	- 23° ± 2°
0, 016	- 3, 4°	- 16, 5°	13°	
0, 0295	- 6°	- 18°	12°	Point β - 26° ± 2°
0, 036	- 7, 5°	- 22°	14, 5°	
0, 054	- 11, 5°	- 25°	13, 5°	
0, 078	- 17°	- 30, 5°	13, 5°	

TABLEAUX I et II


surfusion de solutions aqueuses
de KCl
(. volume de 2cm3)
Diagramme de phase et domaine
d'hypercongélation
FIG. 9
o seuils de l'eau pure
x limites de l'intervalle
groupant 80% des congélations
• solution fraction molaire 0,056
-30
-20
-10
T°C
0,010
0,020
0,030
0,040
0,050
fraction molaire
courbe de congélation
Eutectique
courbe de
solubilité
point
β

font apparaître une ou plusieurs températures plus probables de congélation qu'on peut comparer aux températures obtenues pour l'eau pure.

4°) Intervalle groupant 80 % des congélations. Il existe une manière plus "globale" de présenter les résultats :

la fonction $\frac{N\,(T)}{N_o} = \frac{1}{N_o} \int_o^T \frac{dN}{dT} \times dT$ diffère peu de $\frac{1}{N_o} \Sigma \frac{\Delta N}{\Delta T} \times \Delta T$

La courbe intégrale (figure 8) est facile à construire à partir des données expérimentales. Elle présente autant d'inflexions qu'il y a de valeurs plus probables pour la température de congélation. Ce nombre est généralement 1 et ne dépasse pas 2 dans nos expériences.

Si l'on veut préciser le phénomène en écartant conventionnellement les températures les plus élevées et les plus basses on peut convenir de restreindre l'intervalle des congélations par élimination de 10 % des valeurs de $\frac{N}{N_o}$ au dessus et au dessous des valeurs extrêmes 0 et 1 si la courbe présente plusieurs inflexions. On obtient ainsi l'intervalle groupant 80 % des congélations les plus probables.

Les résultats relatifs à ces intervalles sont donnés sur la figure 9 et le tableau 1. Quelle que soit la concentration, le milieu de l'intervalle mentionné ci-dessus correspond à la valeur moyenne de 15° $\pm$ 1°C au dessous de la température d'équilibre glace-solution. Les limites de cet intervalle sont - 13° et - 16,5° à $\pm$ 1° près. Il définit un domaine d'hypercongélation dont la valeur moyenne s'obtient par une translation de 15° de la courbe de congélation.

5°) Solutions de concentrations supérieures à la valeur eutectique. Pour une solution 3,04 normale (fraction molaire 0,056) on n'a pas obtenu de précipitation saline avant la congélation, mais des congélations se situant dans la partie

du domaine d'hypercongélation extrapolée au delà de la concentration eutectique.

Pour des solutions nettement plus concentrées (saturées à 20° par exemple) on obtient une précipitation du sel sous forme de monocristaux qui grossissent progressivement et l'on peut atteindre la congélation lorsque la température atteint des valeurs situées à la fois sur la courbe de solubilité extrapolée aux températures inférieures à celle du point eutectique et dans le domaine d'hypercongélation (températures comprises entre -20° et -31,4° 80% des congélations surviennent entre -24,2° et -30°, Valeur moyenne -27°). Cette intersection est dénommée "point β ", bien qu'il ne s'agisse pas d'une température bien définie. Pratiquement on obtient β un peu au dessous de l'intersection prévue, sans doute parce que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.

6°) Point α - Fusion eutectique.

Quelle que soit la concentration initiale on obtient la fusion eutectique à -10,6°, température prévue aux erreurs de lecture près, à condition d'avoir obtenu préalablement la congélation et la précipitation saline totales dans l'ampoule. Ceci, on l'a vu, ne s'obtient que rarement sans dommage pour celle-ci.

Lorsqu'une ampoule de solution initialement moins concentrée que la solution eutectique congèle, on n'observe pas en même temps la précipitation saline si la congélation survient au dessus de -18° environ. La présence de glace au sein de la solution suggère que le contenu de l'ampoule est proche de l'équilibre thermodynamique, donc représentable dans cet état par un point situé sur la courbe de congélation (partie métastable extrapolée aux températures sous eutectiques). Le refroidissement ultérieur fait apparaître à -18° (à $\pm$ 1° près) des taches blanches au sein de l'ampoule, taches qui s'étendent rapidement en déclenchant la prise en masse de son contenu. Il est légitime de considérer cette température comme abscisse de l'intersection de la courbe de congélation extrapolée avec une courbe, ou plutot une zone d'hypersolubilité. Nous appellerons cette valeur de température point α (figure 10 a aspect général schématique, Figure 10 b solutions K Cl).

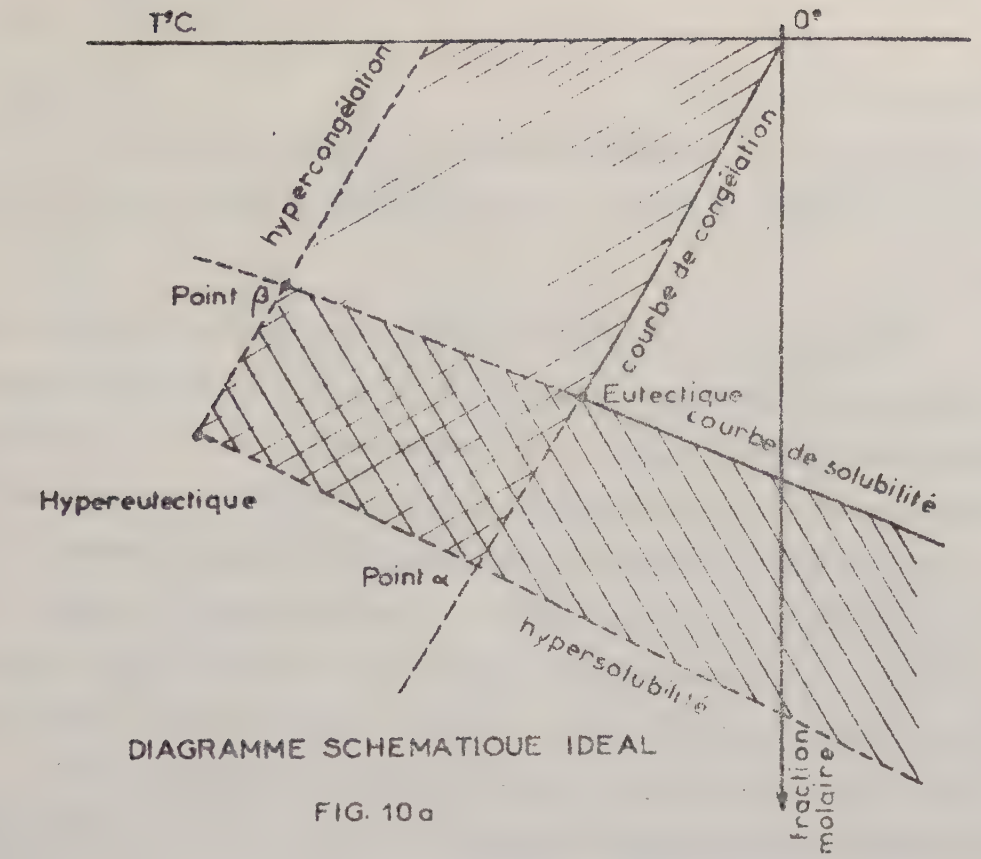
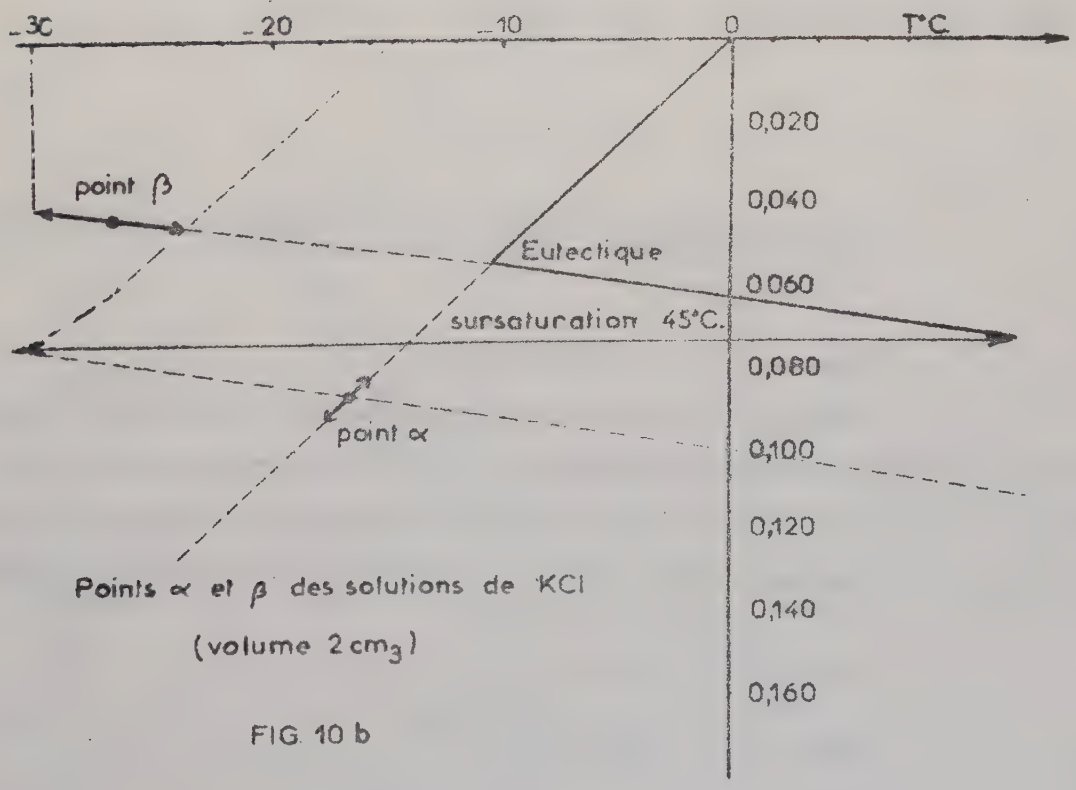


DIAGRAMME SCHEMATIQUE IDEAL

FIG. 10 a



Points α et β des solutions de KCl

(volume 2 cm_3)

FIG. 10 b

Après fusion eutectique et réchauffement ménagé au dessous de sa température d'équilibre stable glace-solution, l'ampoule, refroidie à nouveau donne toujours la prise en masse à - 18°.

Si une ampoule contient une solution de concentration suffisamment proche de l'eutectique elle congèle au dessous de - 18° et il n'est pas étonnant que le sel apparaisse aussitôt après la glace, voire simultanément avec elle ; mais après fusion eutectique et second refroidissement on retrouve toujours le même phénomène de prise en masse à - 18°. Le point α étant placé sur la branche métastable de la courbe de congélation, qu'on peut déterminer par plusieurs méthodes comme nous le verrons, la figure 10 suggère des sursaturations de l'ordre de 45° pour des volumes de 2 cm^3 . La fraction molaire du point α est de l'ordre de 0,090 (solution saturée à 42°). Or il résulte d'un travail sur les sursaturations de solutions de K Cl (LICHANOT 1964) que pour des solutions saturées à 30° et 50° les sursaturations les plus fréquemment observées étaient 40° et 55°. Il ne semble pas que la présence de glace modifie la capacité de sursaturation de la solution.

C) RESULTATS RELATIFS A DIVERSES SOLUTIONS SALINES

Solution de NH_4 Cl (PEDEBOSCQ 1965).

Chaque concentration est représentée par 80 ampoules subissant 3 cycles de refroidissement-réchauffement. Dix concentrations sont étudiées Figures 11 et 12 et montrent l'évolution des températures de congélation au cours des cycles et le diagramme d'ensemble. Les surfusions sont indiquées au tableau II

Point α $-23° \pm 2°$

Point β $-26° \pm 2°$

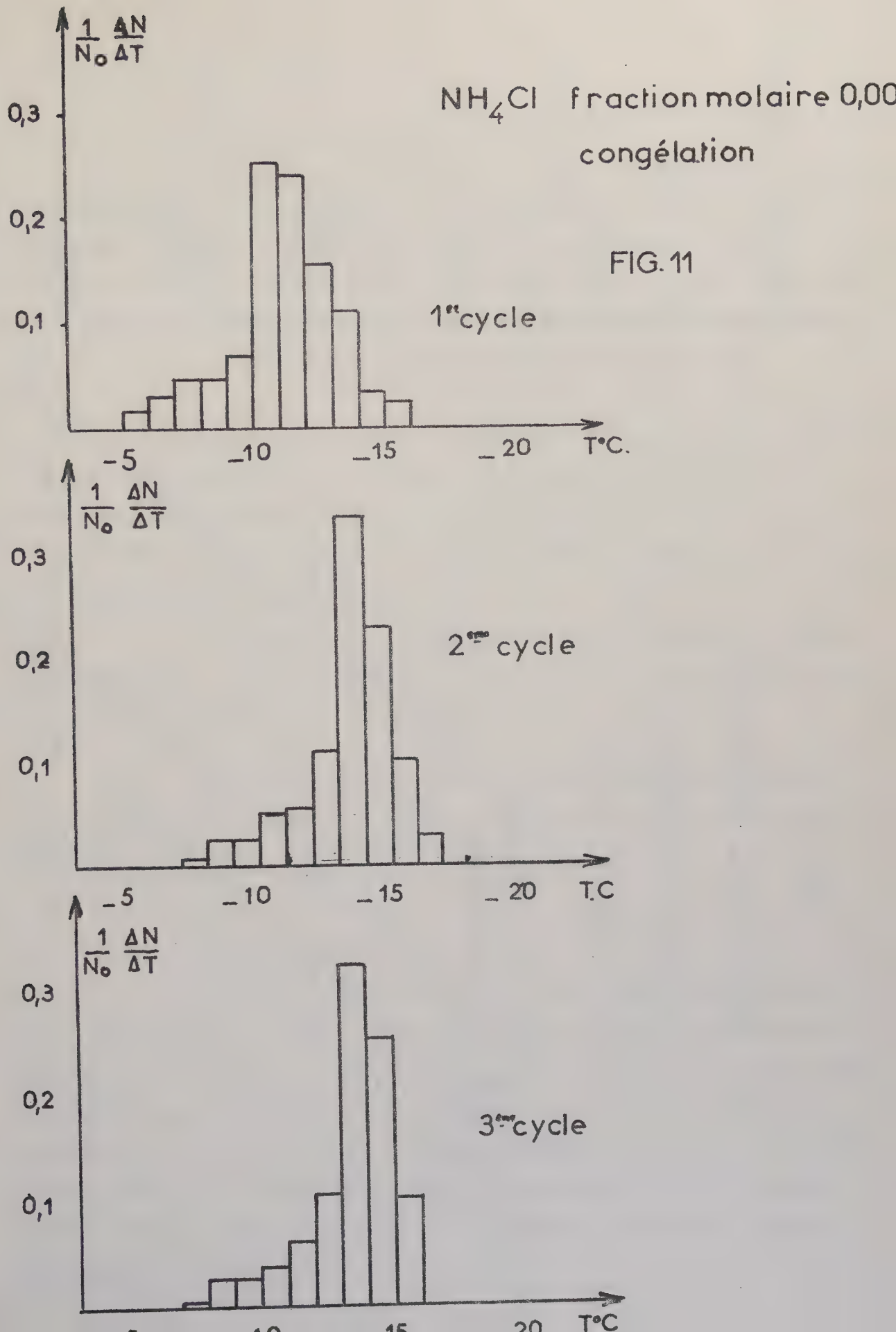

$\frac{1}{N_0}\frac{\Delta N}{\Delta T}$
0,3
0,2
0,1
NH_4Cl fraction molaire 0,00
congélation
1ère cycle
-5
-10
-15
-20
T°C.
$\frac{1}{N_0}\frac{\Delta N}{\Delta T}$
0,3
0,2
0,1
2ème cycle
-5
-10
-15
-20
T.C
$\frac{1}{N_0}\frac{\Delta N}{\Delta T}$
0,3
0,2
0,1
3ème cycle
T°C

FIG. 11

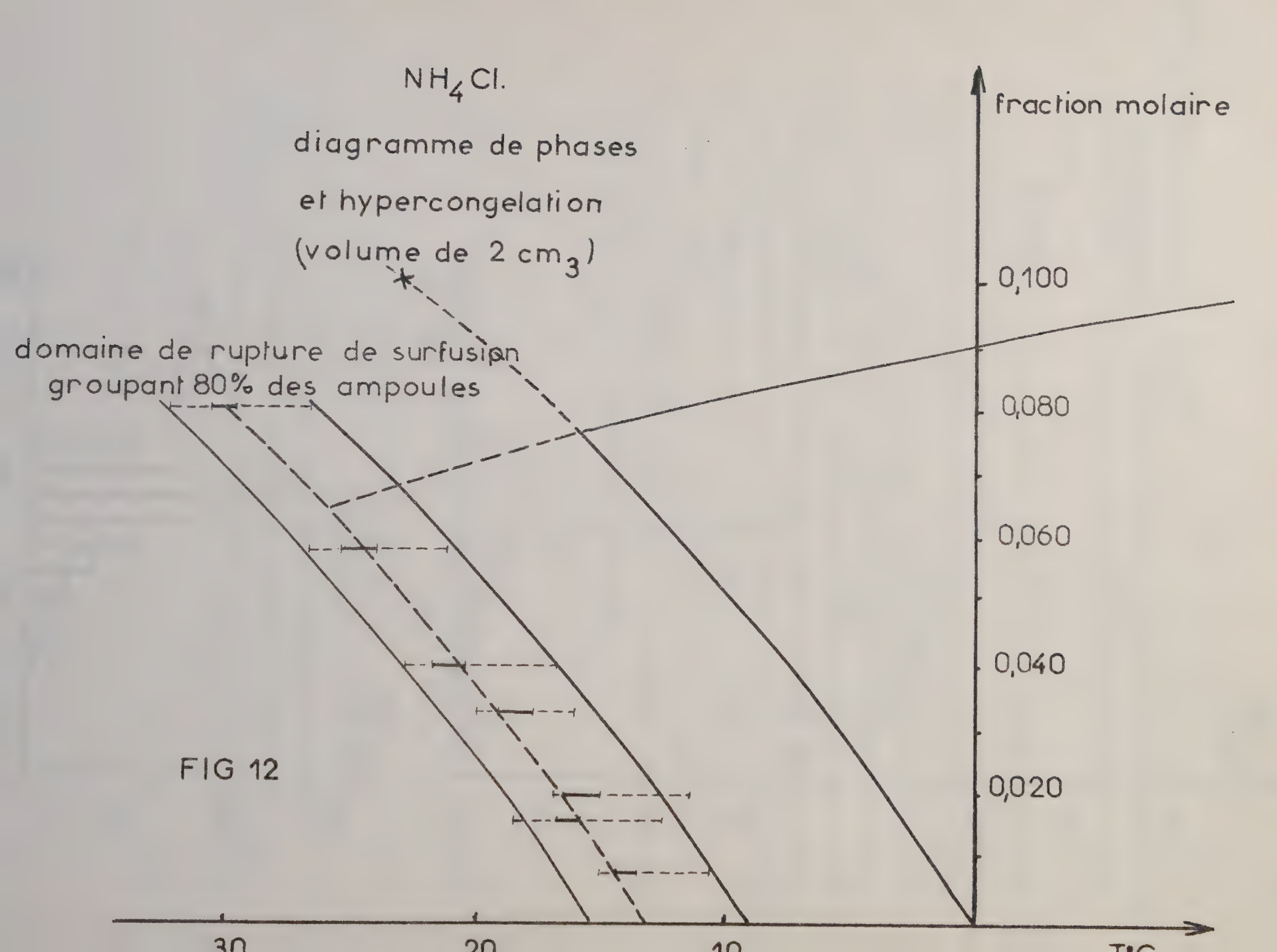

NH_4Cl.
diagramme de phases
et hypercongelation
(volume de 2 cm_3)
domaine de rupture de surfusion
groupant 80% des ampoules
fraction molaire
0,100
0,080
0,060
0,040
0,020
30
20
10
T°C

FIG 12

Solutions de Na Cl (LERE - PORTE 1965)

Ce sel présente un hydrate Na Cl , $2H_2O$, avec point de transition. Chaque concentration est représentée par 700 expériences groupées en 9 cycles successifs.. La figure 13 montre la probabilité de congélation d'une solution de fraction molaire 0, 080 et la délimitation de l'intervalle des 80 %. Les divers diagrammes montreraient des aspects très semblables pour les diverses concentrations ; en règle générale, une seule température plus probable de congélation apparait ici.

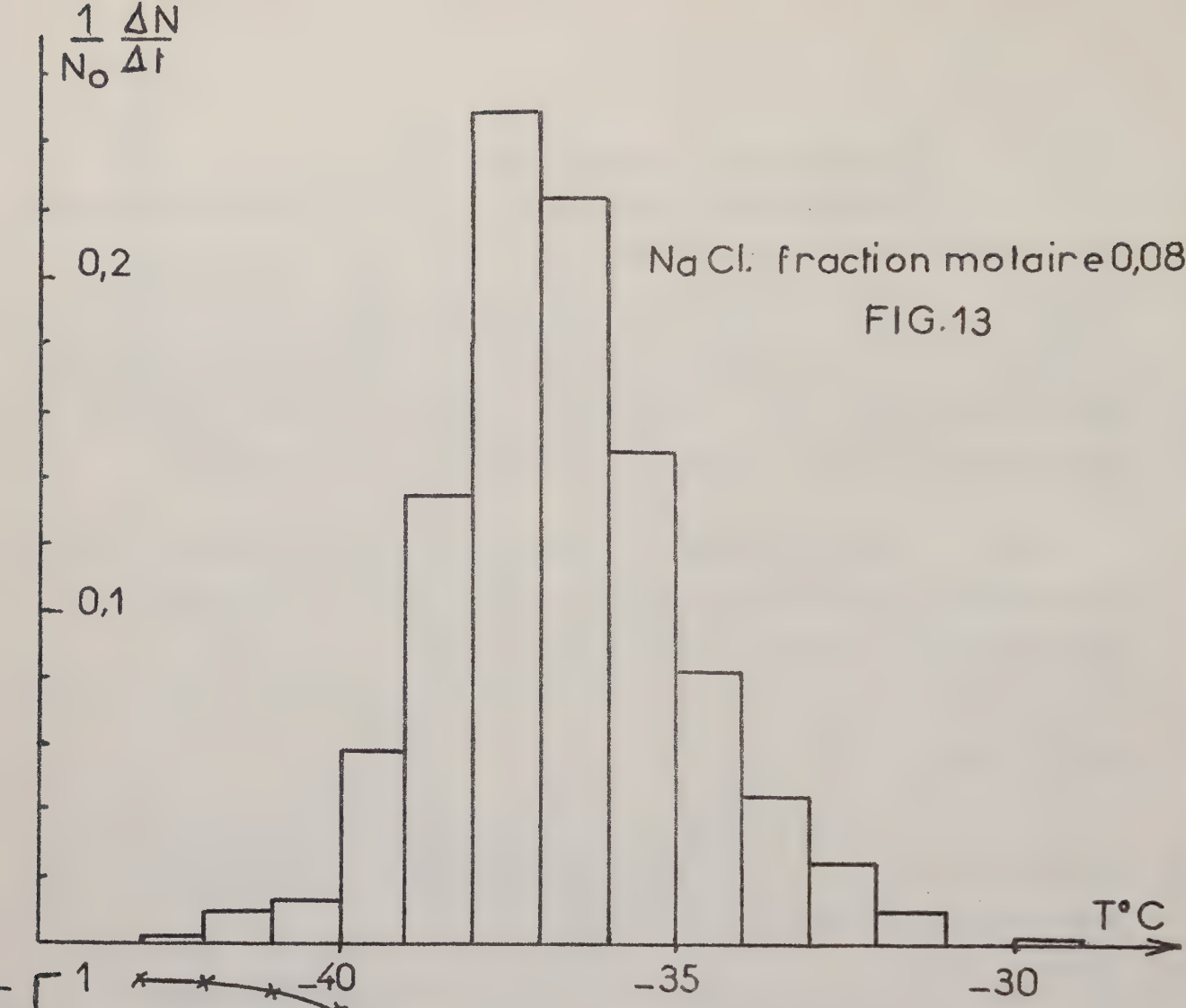
Le tableau III donne les valeurs de surfusion plus probables et délimite l'intervalle groupant 80 % des congélations pour diverses concentrations. La figure 14 place les résultats sur le diagramme de phase Na Cl - H_2O.
Point α - 37° $\pm$ 2° Point β - 34° ($\pm$ 2°) Surfusion moyenne 14° $\pm$ 2° croissant légèrement avec la concentration.

On peut remarquer que la congélation précède toujours la cristallisation car le point α est situé à très basse température, ce qui laisse prévoir une importante sursaturation des solutions de Na Cl.

Il est à remarquer que le point β est apparemment situé sur la partie métastable de la courbe de solubilité de l'hydrate et non sur celle du sel anhydre.

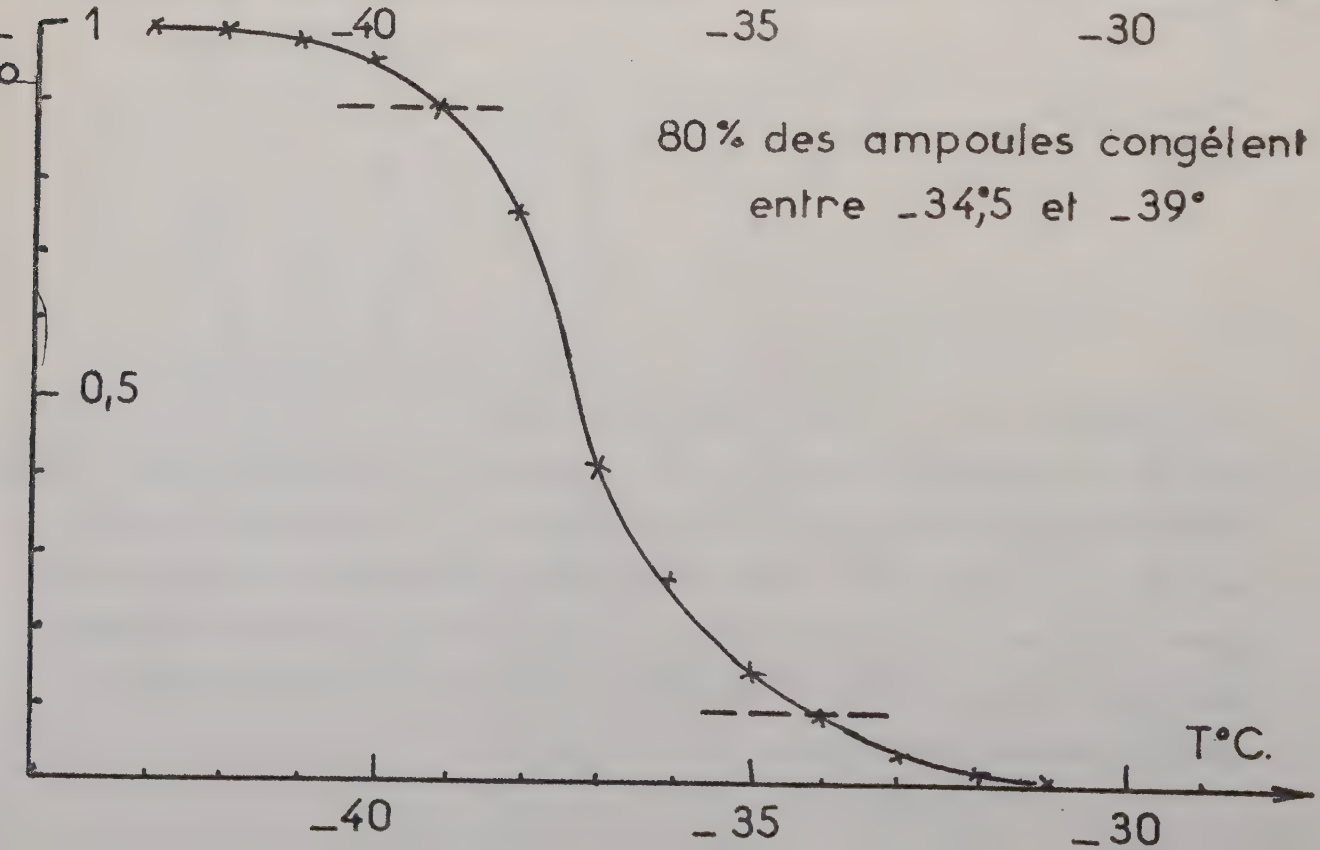
Sels divers :

Des études plus sommaires ont été faites au Laboratoire, portant sur de nombreux sels et montrent la généralité du taux de surfusion de l'ordre de 14° pour des concentrations pas trop élevées. L'existence d'un domaine bien défini d'hypercongélation correspondant à cette surfusion moyenne (à 2° près) parait bien établi pour des volumes de 2 cm^3. Nous rapporterons ici également les résultats d'expériences faites par C. LAFARGUE portant sur des solutions de Na Cl à normalités variées et de chlorures divers à normalité 1 , observés sous forme de gouttes de 1 mm de diamètre (Figure 15).



NaCl. fraction molaire 0,080

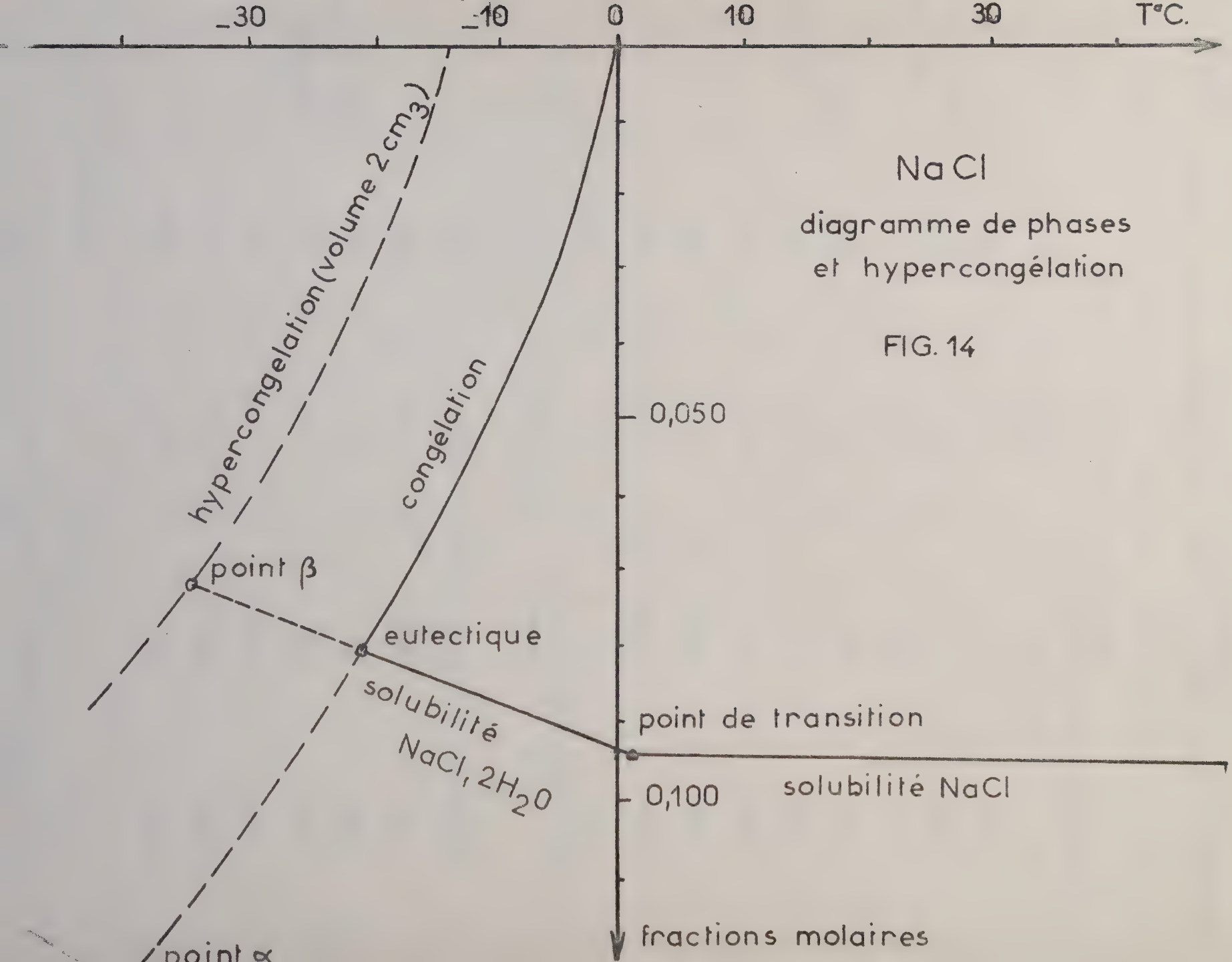
FIG. 13



80 % des ampoules congélent entre -34°,5 et -39°

Fractions molaires x	Température de congélation normale Δt_e	Température d'hypercongélation Δt_h	Taux de surfusion Δt_s	
	Tableau III Na Cl - H_2O (2 cm^3)			
0	0°	- 13,5°	13,5°	
0,016	- 3°	- 17,5°	14,5°	
0,033	- 7°	- 20,5°	13,5°	Point α - 37° ± 2°
0,041	- 9°	- 22,5°	13,5°	
0,063	- 15°	- 30,5°	15,5°	Point β
0,072	- 18°	- 33,5°	15,5°	- 34° ± 2°
0,080	- 21°	- 37,5°	16,5°	
0,088	- 24,6°	- 41°	16,4°	
0,097	- 28,4°	- 43,5°	15,1°	
	Tableau IV Acide acétique - eau (2 cm^3)			
0,015	- 1,6°	- 16,5°	15°	
0,032	- 3,2°	- 18°	15°	
0,069	- 7°	- 23°	16°	Point α et point β non déterminés
0,114	- 11°	- 27°	16°	
0,167	- 15,5°	- 31,5°	16°	
0,260	- 23,6°	- 39°	15,5°	
0,310	- 26°	- 46,5°	20,5°	

TABLEAUX III et IV


-30
-10
0
10
30
T°C.
NaCl
diagramme de phases
et hypercongélation
FIG. 14
hypercongelation (volume 2 cm3)
congélation
point β
eutectique
solubilité
NaCl, 2H2O
0,050
point de transition
0,100
solubilité NaCl
fractions molaires
point α

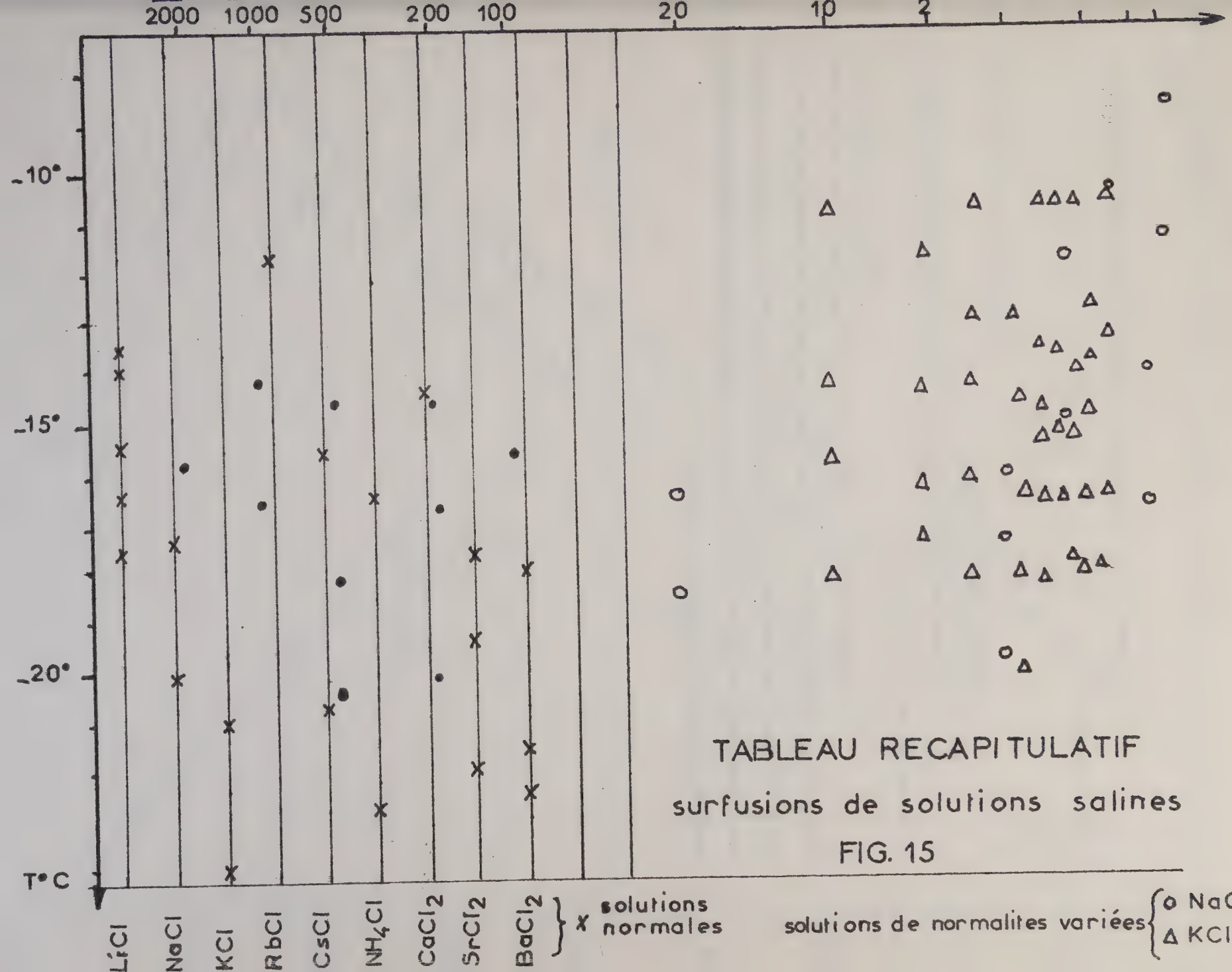


TABLEAU RECAPITULATIF

surfusions de solutions salines

FIG. 15

Ces gouttes ont un comportement tout à fait comparable à celui des volumes de 2 cm^3.

Solutions d'acide acétique

Les résultats d'un travail de(G. BARNETCHE 1964) apparaissent au tableau IV et à la Figure 16.

Il semble donc que l'influence du volume soit faible, au moins quand il dépasse une certaine valeur, ce qui nous suggère que les surfusions moyennes de 14° à 15° observées dans les cas envisagés précédemment fixent la limite supérieure des températures de rupture de surfusion des solutions salines aqueuses et probablement de la pulpart des solutions aqueuses.

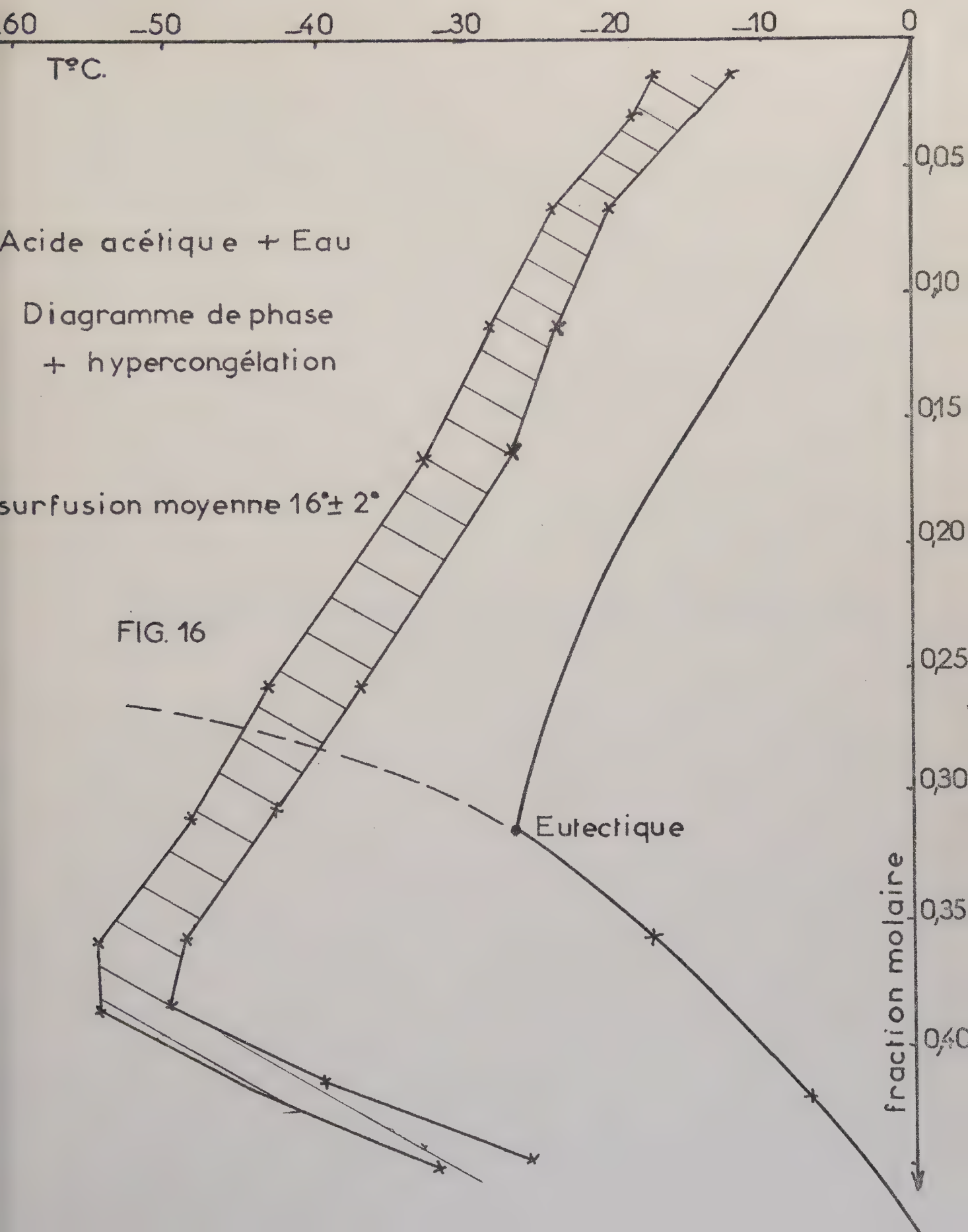

-60
-50
-40
-30
-20
-10
0
T°C.
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
0,35
0,40
fraction molaire
Acide acétique + Eau
Diagramme de phase
+ hypercongélation
surfusion moyenne 16° ± 2°
Eutectique

FIG. 16

IV PARTIE

SURFUSION DE VOLUMES DE L'ORDRE DU MICRON-CUBE

IV PARTIE

SURFUSION DE VOLUMES DE L'ORDRE DU MICRON-CUBE

A) LA METHODE D'EMULSION

L'observation de faibles volumes de l'ordre du micron-cube impose dans le cas où l'on observe des gouttes isolées, un effort pénible et fournit des résultats parfois incertains, car l'appareillage travaille non loin de la limite de ses possibilités et l'observateur se fatigue rapidement. Or, malheureusement, pour dresser des statistiques valables, il faut observer un grand nombre de gouttes de solutions de nature et concentrations diverses.

Ces impératifs contradictoires nous ont amené à rechercher une méthode commode et sûre. Une émulsion de phase aqueuse dans un milieu insoluble dans l'eau réalise en principe un groupement de gouttes très nombreuses et isolées les unes des autres ; il existe de bons émulsionnants donnant une faible dispersion du diamètre des gouttes ; le volume de la phase liquide étudiée est donc assez bien défini. On peut lui appliquer une méthode macroscopique de détection de changement d'état. Pour fixer les idées, si un cm^3 d'eau est dispersé en gouttes de volume 1 micron-cube, il fournit 10^{12} gouttes. Si N particules glaçogènes étaient présentes dans 1 cm^3, chaque goutte n'en contient plus que $\frac{N}{10^{12}}$, nombre qui risque d'être inférieur à l'unité ; en d'autres

termes ces particules risquent d'être neutralisées, si le milieu dispersant est un obstacle à la propagation de la congélation. Pour nous en assurer nous avons incorporé volontairement à l'eau, et en quantité massive, de l'iodure d'argent finement pulvérisé au mortier ; comme prévu, aucune trace de congélation précoce ne s'est manifestée pour l'ensemble de l'émulsion ; alors qu'une infime parcelle de la poudre faisait congeler une ampoule de 2 cm^3 à -4°C. Or il est certain qu'un nombre de gouttes élevé (en valeur absolue) avait été ensemencé en iodure d'argent et avait donc congelé ; ceci nous indique que la rupture de surfusion ne se transmet pas à l'intérieur de l'émulsion. Mais si l'on incorpore à l'eau, avant de la disperser, de l'iodure d'argent colloïdal ou de la lévilite à l'iodure d'argent (silice colloïdale dont les grains ne dépassent pas 400 Å) on obtient une congélation précoce très nette, détectable de façon macroscopique. Toutefois une congélation avec surfusion est toujours détectable également, à la même température que si AgI était absent, même si l'on a incorporé la lévilite en quantité massive à l'eau, lui donnant l'aspect d'une pâte quasi-solide. On constate avec divers solides glaçogènes des effets analogues, en particulier avec la lévilite pure (congélation vers -10°) ; ce fait est à rapprocher de l'action de certains sels cristallisés (KNO_3) qui, lorsqu'ils ont précipité dans les gouttes peuvent faire remonter la température de congélation, comme nous le préciserons plus loin.

La méthode d'émulsion réalise donc une bonne protection contre les particules solides glacogènes ; il est pratiquement inutile d'opérer avec de l'eau purifiée soigneusement ; on obtient la même température de congélation -38° avec l'eau permutée, bidistillée, évaporée dans un appareil en quartz, ou avec de l'eau de distribution urbaine.

Procédés d'émulsion :

On peut émulsionner aussi bien l'eau que les phases aqueuses minérales de concentrations élevées selon les mêmes procédés. L'eau permutée de résistivité

10 M.ohm-cm ou toute solution saline étudiée peut être dispersée à l'aide d'un mixer rapide (20 000 tours/minute) dans l'huile de silicone de viscosité 200 centistokes selon des proportions non critiques, à savoir 1 g. d'eau pour 5 g. d'huile. La dispersion est ensuite stabilisée par adjonction d'environ 5 g. d'huile plus visqueuse (60 000 centistokes) et nouveau mixage. Cette émulsion est assez stable mais l'observation microscopique montre des gouttes de diamètres compris entre 10 et 50 microns et d'assez nombreuses bulles d'air. Le diamètre des gouttes n'est pas très reproductible d'une expérience à l'autre mais les résultats n'en sont pas affectés. Ces émulsions ne donnent pas de gouttes de l'ordre du micron de diamètre qui sont en principe plus intéressantes pour notre étude.

Un second procédé utilise l'huile de vaseline mélangée avec des émulsionnants qui y sont solubles ; l'huile de vaseline pure ne donne pas d'émulsion stable avec l'eau. On peut utiliser comme émulsionnant les polyéthylène-glycols ou la lanoline purifiée. Les proportions ne sont pas critiques nous avons même parfois utilisé la lanoline pure. Mais après de nombreux essais systématiques nous avons constaté que les emulsions les plus homogènes sous le rapport du diamètre des gouttes, les plus stables et les moins sujettes à variations brusques de constantes physiques de l'émulsionnant en cours de refroidissement, en bref les plus souples dans leur emploi, sont celles contenant des proportions voisines de :

2 g. de phase aqueuse

5 g. de lanoline 15 g. d'huile de vaseline

L'émulsion est très facile à réaliser. Vers 50° l'huile de vaseline dissout la lanoline ; au mélange refroidi vers 40° on incorpore la phase aqueuse ; une simple agitation à la main donne déjà une dispersion de cette phase aqueuse assez hétérogène pour que, par refroidissement, on y décèle des seuils précoces de congélation, mais la dispersion au mixer donne une émulsion très fine et très homogène dont les gouttes ont environ 1 micron de diamètre et sont difficiles à distinguer les unes des

autres au microscope car leurs contours apparents s'enchevêtrent, l'instrument travaillant près de ses limites de possibilité ; l'apparence est vermiculée. Les recherches de congélation de solutions concentrées de KCl nous ont amené à émulsionner des solutions aqueuses à des températures proches de 200° ; même dans ce cas l'émulsion s'effectue normalement à condition de pratiquer le mixage pendant le refroidissement jusqu'à 40°. L'émulsion conserve la même apparence microscopique mais la lanoline brunit et dégage une odeur désagréable, indice d'une décomposition partielle. Les résultats expérimentaux doivent être accueillis avec réserve.

Remarque I : Variations de concentration des solutions du fait de leur émulsion.

La solubilité de l'eau dans l'huile lanolinée est faible. Dans quelle mesure est-elle négligeable ?

Nous avons controlé l'influence de cette solubilité sur les concentrations des phases dispersées en effectuant des déterminations de températures de congélation d'émulsions de solutions de KCl (fraction molaire 0,080) mais dont les proportions avec l'émulsionnant variaient d'une émulsion à l'autre. En effet si l'émulsionnant dissout x % d'eau en masse, dans une émulsion à y grammes de phase aqueuse pour 100 g. de masse d'émulsionnant, la concentration de la solution sera augmentée dans la proportion $\frac{y}{y - x}$, son augmentation relative étant de $\frac{x}{y}$.

Si nous détectons la température de congélation au 1/2 degré près, cela correspond pour les solutions de KCl à une erreur admissible de l'ordre de $\frac{5}{100}$ sur la concentration et $\frac{x}{y} = \frac{5}{100}$. Si $y = 10$, on tire $x = 0,2$ qui est une valeur plausible.

Faute de données précises sur les valeurs de solubilité de l'eau dans l'huile lanolinée, nous avons déterminé les températures de congélation d'émulsions contenant des proportions variables y de phase aqueuse.

Voici les résultats pour un émulsionnant :

non séché à l'étuve			séché 24 h. à 100°	
y	Température		y	Température
3 g.	- 66°C	KCl fraction molaire 0,080	3 g.	- 71°C
5 g.	- 65,2°C		5 g.	- 68°C
15 g.	- 65°C		15 g.	- 66°C

Si on utilise un émulsionnant ayant séjourné 24 h. sur l'eau à 40°, on trouve -65° dans les 3 cas à moins de 0,5° près. Il est donc recommandable de saturer l'émulsionnant d'eau au préalable, en tous cas de ne pas utiliser de dispersions à moins de 5 % de phase aqueuse avec émulsionnant non saturé d'eau.

Remarque II :

La lanoline est un excellent émulsionnant utilisé pour les préparations pharmaceutiques et cosmétiques qui nécessitent des dispersions de phase aqueuse. On peut aussi y disperser des corps organiques et même du mercure, ce qui permet de mettre en évidence une importante surfusion de ce métal (MONGE 1965).

B) DETECTION DES CHANGEMENTS D'ETATS DANS LES PHASES DISPERSEES

Ces procédés de détection sont suggérés par la forte chaleur de changement d'état solide-liquide de l'eau, retrouvée dans toutes les solutions aqueuses, et par les différences de propriétés très sensibles existant entre l'eau liquide et la glace.

On peut distinguer :

- L'analyse thermique différentielle
- L'analyse d'impédance (Ondes centimétriques et kilométriques).
- L'analyse dilatométrique.

1°) Analyse thermique différentielle

La forte chaleur de fusion de la glace permet de mettre en oeuvre l'analyse thermique même pour des émulsions très diluées en phase dispersée.

Nous avons utilisé des montages très simples et très rapides à mettre en place ce qui permet d'envisager d'étudier assez vite plusieurs sels dissous à diverses concentrations.

Un tube de verre de quelques mm (fig. 17) de diamètre contient l'émulsion dans laquelle on centre l'une des soudures d'un couple thermo-électrique BTE - CTE ; l'autre soudure est disposée contre la paroi extérieure du même tube

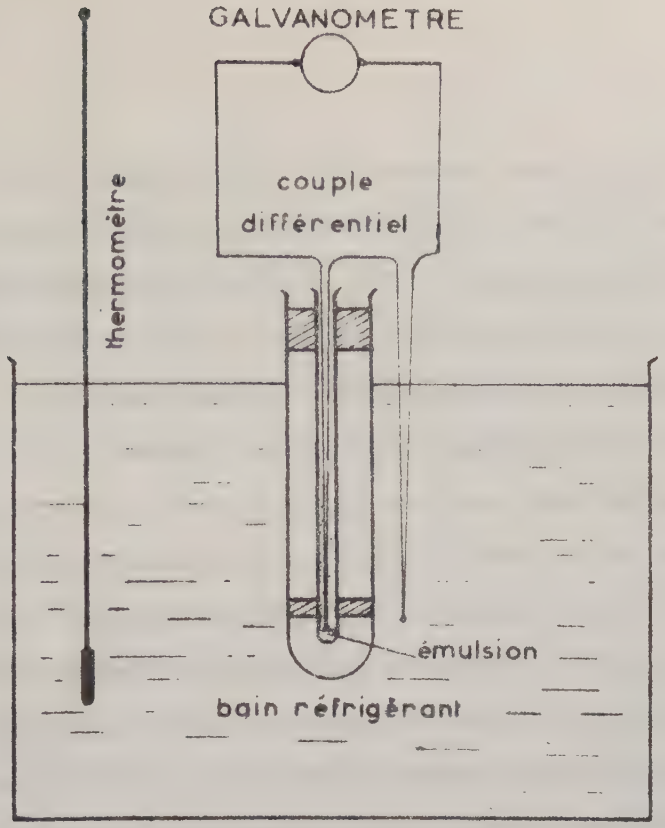

GALVANOMETRE
couple
différentiel
thermomètre
émulsion
bain réfrigérant

FIG. 17

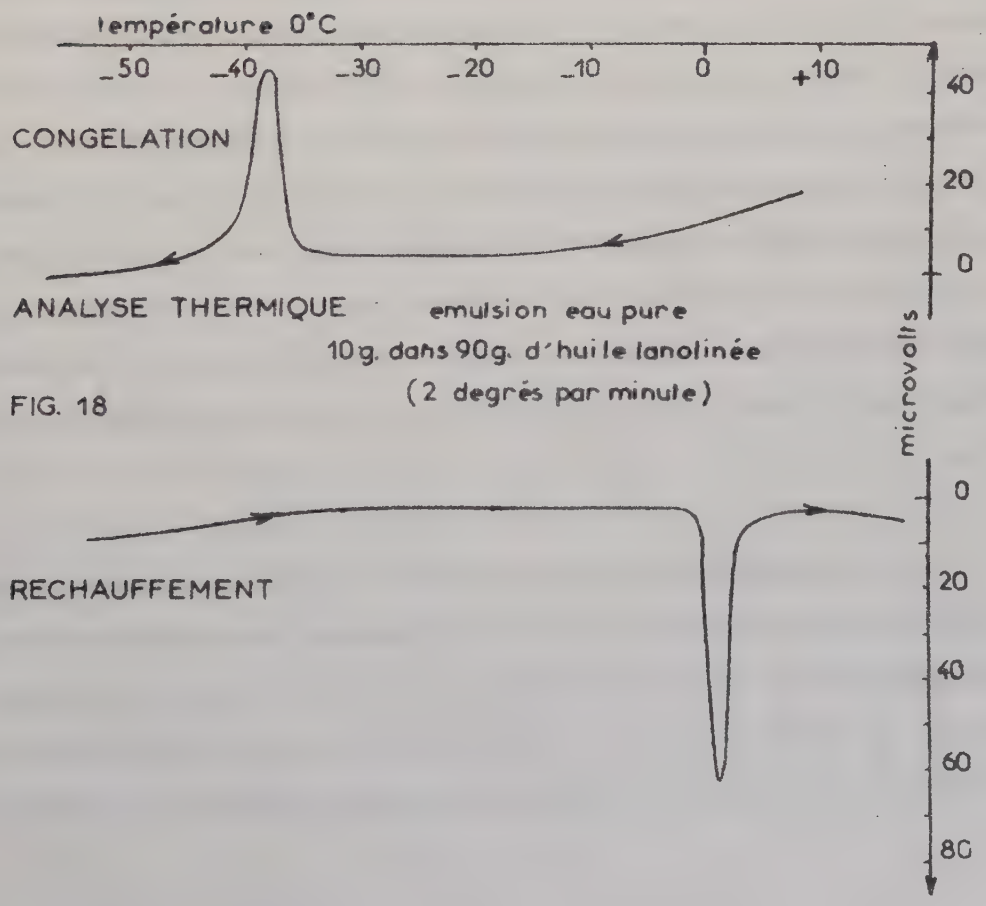

température 0°C
-50
-40
-30
-20
-10
0
+10
CONGELATION
ANALYSE THERMIQUE
emulsion eau pure
10g. dans 90g. d'huile lanolinée
(2 degrés par minute)
microvolts
40
20
0
0
20
40
60
80
RECHAUFFEMENT

FIG. 18

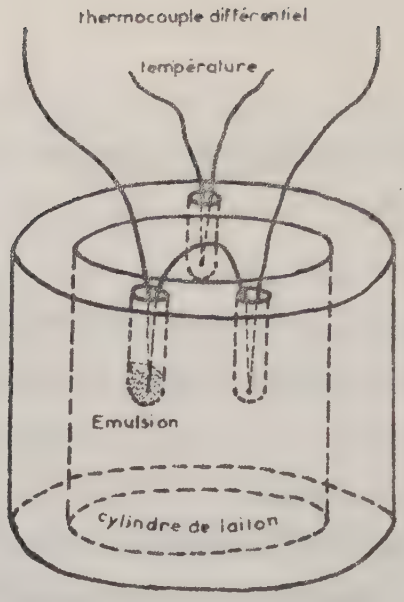
et l'ensemble est immergé dans un thermostat à circulation d'alcool donnant une vitesse de refroidissement moyenne de un demi-degré par minute et dont la température limite inférieure d'utilisation atteint -50°C. Les changements d'états au refroidissement et au réchauffement se manifestent par des "pics" caractéristiques sur la courbe des tensions fournies par le microvoltmètre en fonction du temps. On repère bien entendu également en fonction du temps la température du bain. Le galvanomètre AOIP G 221A donne une sensibilité maximum de un centième de degré par division millimétrique. La congélation ou la fusion se traduisent couramment par des pics de cinquante divisions pour des émulsions contenant 10% de phase aqueuse. A la vitesse de refroidissement indiquée ci-dessus le gradient thermique existant entre l'intérieur et l'extérieur du tube fournit une différence de température entre les deux soudures thermoélectriques de l'ordre de un demi-degré . Cette différence varie un peu avec l'emplacement de la soudure intérieure, mais l'émulsionnant durcit progressivement par refroidissement dés les températures positives de sorte que la soudure ne risque pas de se déplacer pendant les mesures en créant des pics artificiels. On effectue de temps en temps des contrôles en opérant avec l'émulsionnant pur pour vérifier l'absence de ces pics parasites. Quelles que soient les précautions prises dans ce sens et aussi par la protection thermique des connexions on peut obtenir des déplacements du spot galvanométriques de l'ordre de une demi à une division ne correspondant pas à des phénomènes bien définis, ce qui limite la sensibilité de détection à environ 1% de phase dispersée avec ce dispositif. La température indiquée sera toujours celle du maximum du pic, température variant légèrement avec la vitesse de refroidissement ; elle est définie au demi degré près. Avec des vitesses plus lentes on peut mieux définir le point de congélation.

La congélation de l'eau pure divisée dans l'huile lanolinée ou la lanoline pure, ou dans l'huile de vaseline contenant des émulsionnants synthétiques aux polyéthylène-glycols débute vers -37° et dure jusqu'à -39° avec un maximum très net à -38° à la vitesse de $\frac{1}{2}$ degré par minute. Cet étalement en température n'est pas uniquement lié à l'inertie calorifique du milieu mais aussi sans doute à la variation de

probabilité de congélation avec la température. L'aspect de la courbe d'analyse thermique est donné par la figure 18 .

On obtient souvent après congélation une inversion passagère du gradient même en stabilisant la température ; nous n'avons pu en déterminer jusqu'ici la cause.

On peut augmenter notablement la vitesse de refroidissement sans nuire à la précision en utilisant un dispositif un peu différent (figure 19). Un anneau cylindrique de laiton dont la paroi a 5 mm d'épaisseur, 3 cm de hauteur, 5 à 6 cm de diamètre, est percé de deux cavités cylindriques parallèles à la génératrice du cylindre profondes de 15 mm et larges de 3 mm. Ces cavités proches l'une de l'autre doivent recevoir respectivement, l'une, une soudure du couple différentiel, et l'autre, un mince tube de plastique contenant quelques millimètres-cube d'émulsion où l'on a placé la seconde soudure ; le plastique isole électriquement les deus soudures l'une de l'autre. Une troisième cavité creusée dans le laiton comme les deux autres reçoit une soudure thermo-électrique d'un couple dont l'autre soudure est à température fixe (glace fondante) et fournit ainsi par simple lecture sur un second galvanomètre la tension que l'on convertit en température par étalonnage préalable avec les points de fusion du tétrachlorure de carbone - 23° , du mercure - 38, 9°, et du chloroforme - 63, 5°, valeurs satisfaisantes pour l'intervalle utile de températures de congélation. Cet anneau de laiton assure par sa bonne conductibilité thermique et sa masse calorifique élevée par rapport à la faible masse d'émulsion étudiée une excellente définition de la température, la différence de température entre les soudures du couple différentiel étant réduite à quelques centièmes de degré pour une vitesse de refroidissement de 2° par minute. On gagne certes en rapidité mais non en sensibilité car, même avec les fils les plus fins, la faible masse d'émulsion ne peut libérer qu'une quantité de chaleur réduite, mais elle demeure très suffisante.



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

FIG. 19

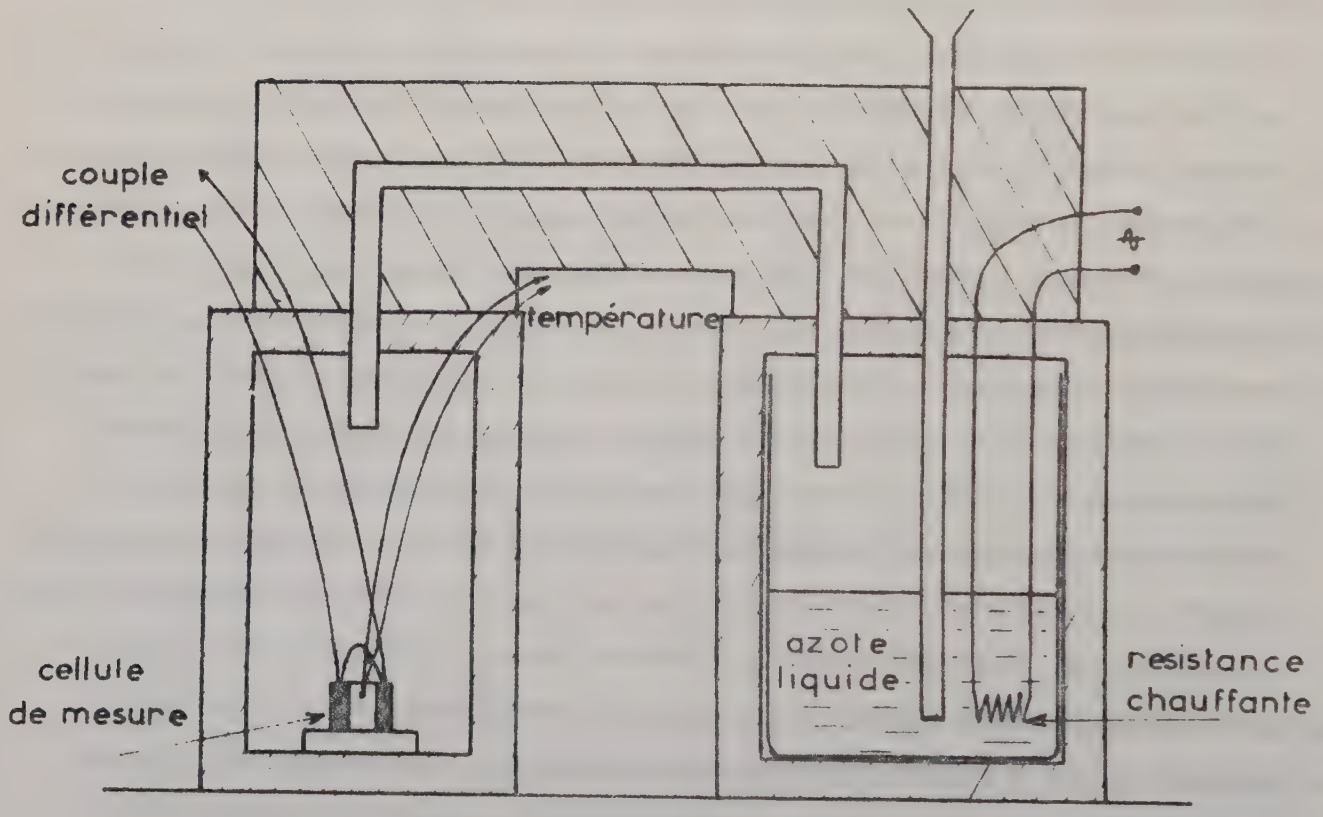


FIG. 20

L'inconvénient majeur de ces dispositifs simples demeure l'impossibilité de fournir des mesures calorimétriques quantitatives car leurs caractères géométriques et thermiques sont mal définis.

Pour assurer le refroidissement rapide de ce dispositif de faible inertie calorifique il est commode de le disposer dans une boîte en plastique isolant (plastique expansé Klégécell (Figure 20) qui reçoit le tube à dégagement bien calorifugé d'un bouilleur à azote liquide, lui-même protégé par une enveloppe isolante épaisse ; le débit d'azcte gazeux est réglé de façon très souple par une résistance électrique de 1 000 ohms plongée dans l'azote et alimentée en courant alternatif par un rototransformateur classique 0-220 volts. Si le réglage est très souple il ne permet pas toutefois de réaliser sans perfectionnement des points fixes prolongés comme le permet l'emploi du thermostat à circulation d'alcool. Ce dispositif à bouilleur d'azote peut-être évidemment employé pour d'autres méthodes que l'analyse thermique. Il nous a donné également toute satisfaction pour la méthode d'analyse d'impédance.

On obtient avec les huiles de silicone une congélation massive de l'eau dispersée vers -34°C précédée de congélations moins importantes à -18° et -20° , valeurs identifiables à des seuils de l'eau pure trouvés par C. LAFARGUE lors de l'étude de gouttes isolées.

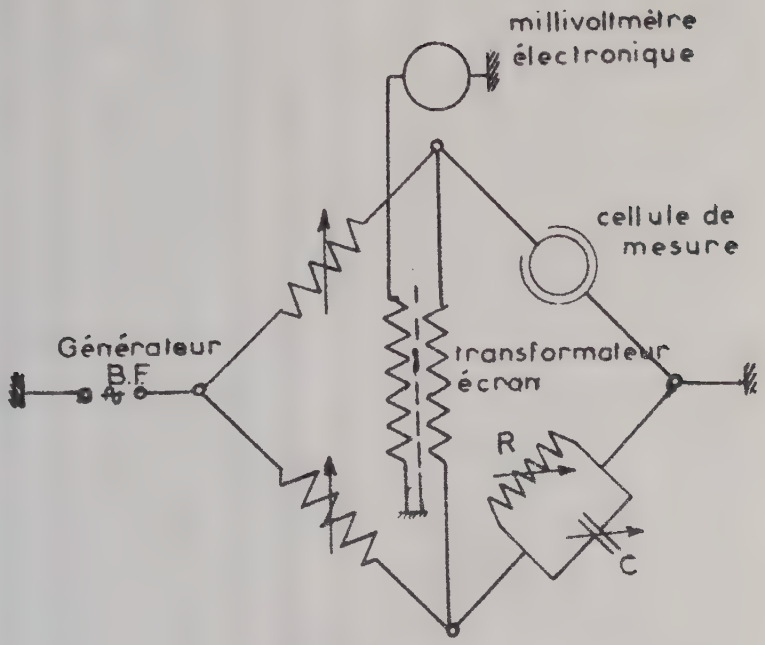
Nous devons également signaler un résultat assez curieux constaté au refroidissement de l'huile de vaseline pure ou de l'huile lanolinée ou de toute émulsion à base d'huile de vaseline. On observe un pic de 2 ou 3 divisions à -75°C ; ce pic a été contrôlé avec une plus grande sensibilité par la méthode d'analyse d'impédance. Il peut-être attribué à un changement d'état d'un constituant de l'huile, mais aussi à un phénomène lié à la précipitation d'eau au sein de l'huile au cours du refroidissement. Il est à remarquer que la température de -72° a été signalée par RAU comme température de congélation d'eau condensée sur des surfaces métalliques par répétitions de

cycles de réchauffement - refroidissement. Pour trancher la question il faudrait établir que l'eau apparaît d'abord à l'état liquide avant de congeler et surtout que l'huile parfaitement desséchée ne fournit pas de signal thermique. Ceci nécessiterait la mise en oeuvre d'un dispositif délicat et nous avons craint d'être entraîné un peu trop loin de notre objectif en l'entreprenant.

2°) Analyse d'impédance

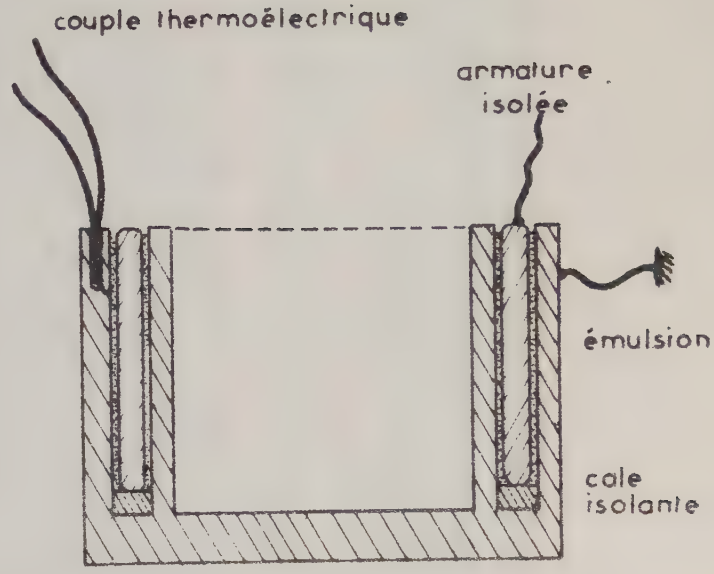
Le principe de cette méthode découle de la forte différence de propriétés diélectriques existant entre l'état liquide et l'état solide de l'eau. On sait que la bande d'absorption A.D.D. de l'eau est située dans le domaine des ondes centimétriques et que celle de la glace se trouve dans le domaine des ondes kilométriques ; on doit donc s'attendre à une forte discontinuité des parties réelle et purement imaginaire de la constante diélectrique complexe au moment des changements d'états. Les essais effectués sur un guide d'ondes dans la bande des 3 cm ont fourni en effet des indications incontestables par variation brusque du T.O.S. à -38°C en utilisant la méthode du court-circuit ; la partie terminale du guide était verticale et contenait l'émulsion lanolinée sur une hauteur de quelques cm.

La plupart de nos mesures ont été effectuées en ondes kilométriques par la méthode classique du pont capacitif avec résistance en parallèle sur le condensateur de mesure (figure 21) , cette méthode étant d'une mise en oeuvre très facile. La source de tension alternative était un générateur basse fréquence 50 Hz 40 KHz ou même un générateur 50 Hz - 300 KHz. Le générateur possédait une borne à la masse ainsi que le millivoltmètre électronique, c'est pourquoi nous avons dû employer un transformateur de liaison dont les caractéristiques permettaient théoriquement une



ANALYSE D'IMPEDANCE
PONT DE MESURE

FIG 21



CELLULE DE MESURE
condensateur cylindrique

FIG 22

utilisation limitée à 40 KHz. Cependant il nous a permis de détecter les congélations en alimentant le pont sur des fréquences allant jusqu'à 300 KHz, sans prétendre pour ces fréquences faire des mesures précises d'impédance.

Nous avons réalisé pour ces expériences une cellule capacitive cylindrique en laiton, facile à démonter, formée d'un anneau creux (voir figure 22)à l'intérieur duquel rentre un autre anneau cylindrique ce qui ménage une épaisseur diélectrique de l'ordre de 3/10 de mm entre les armatures du condensateur avec un diamètre moyen de 5 cm et une hauteur de 2,3 cm. Le calage de l'armature intérieure mobile était assuré par du fil de nylon. Cette cellule offrait une capacité de l'ordre de 190 picofarads dans l'air ; capacité mesurée par la méthode de substitution sur une fréquence de 100 Hz ; pour une fréquence de 100 KHz la capacité était de 178 picofarads.

En fait si la reproductibilité des mesures d'une expérience à l'autre ne dépasse pas 1 % la sensibilité au cours d'une expérience est bien supérieure. On peut sur quelques KHz de fréquence détecter des variations de capacité inférieures au millième en valeur relative et des variations de résistance shunt de l'ordre de un à quelques pour cent selon les fréquences, car la valeur de ε'' des émulsions varie beaucoup plus avec la fréquence que celle d' ε'.

D'une façon générale l'étude complète des propriétés diélectriques des émulsions ne rentre pas dans nos préoccupations . Nous avons pu cependant reconnaître que les valeurs de ε' et ε'' dépendaient de la concentration en phase aqueuse, de la température, de la tension appliquée à la cellule et des divers traitements thermiques subis, du moins avant la congélation de la phase aqueuse. En dessous de -30° les indications sont beaucoup plus stables et reproductibles, les valeurs de ε' et ε'' ne dépendent plus de la tension appliquée à la cellule, mais varient beaucoup avec la température et avec la concentration en glace issue de la rupture de surfusion.

Dans le but de déterminer les meilleures conditions expérimentales

nous avons dû nous livrer à une étude sommaire des propriétés diélectriques des émulsions, dont la figure 26 fournit une représentation ; les points essentiels à retenir sont les suivants : lors d'un changement d'état à température donnée la variation de ε' de la cellule est à 3 % près, proportionnelle à la masse de phase aqueuse émulsionnée dans une masse fixe d'huile lanolinée.

La variation de ε'' suit une loi plus complexe. ε' et ε'' varient beaucoup en fonction de la température dans l'émulsion congelée. (Figure 23) ε' diminue constamment avec la température alors que (figure 24) ε'' passe par un maximum très accentué : ainsi pour la fréquence de 10 KHz la cellule contenant une émulsion à 10 % de phase aqueuse d'eau pure congelée à -38°C possède une résistance shunt mesurée de 4 mégohms à 0° , de valeur équivalente vers -75°C mais seulement de 630 000 ohms vers -47°C. Par ailleurs la résistance de l'émulsion non congelée varie beaucoup moins avec la température, dans le cas présent de 4 à 2,5 mégohms entre -20°C et -35°C ; on conçoit l'importance de ces faits : la détection du changement d'état sera d'autant plus marquée que les variations de résistance et de capacité seront plus importantes à cette température ; lors de l'étude des solutions salines concentrées, il faut détecter leur congélation à des températures assez basses ; comme fort heureusement la température du minimum de résistance varie beaucoup en fonction de la fréquence on pourra facilement choisir la fréquence procurant la meilleure sensibilité.

Ces faits résultent de l'absorption dipolaire Debye présentée par la glace. La précision de nos mesures est suffisante pour mettre en évidence un diagramme de Cole-Cole en forme de demi cercle aplati (figure 25) et dans le diagramme Log N_c , $\frac{I}{T}$ une droite dont la pente est caractéristique des propriétés diélectriques de la glace obtenue à zéro degré, mais dont l'ordonnée à l'origine est nettement déplacée, indiquant par là une diminution importante des temps de relaxation pour une température donnée (Figure 26).

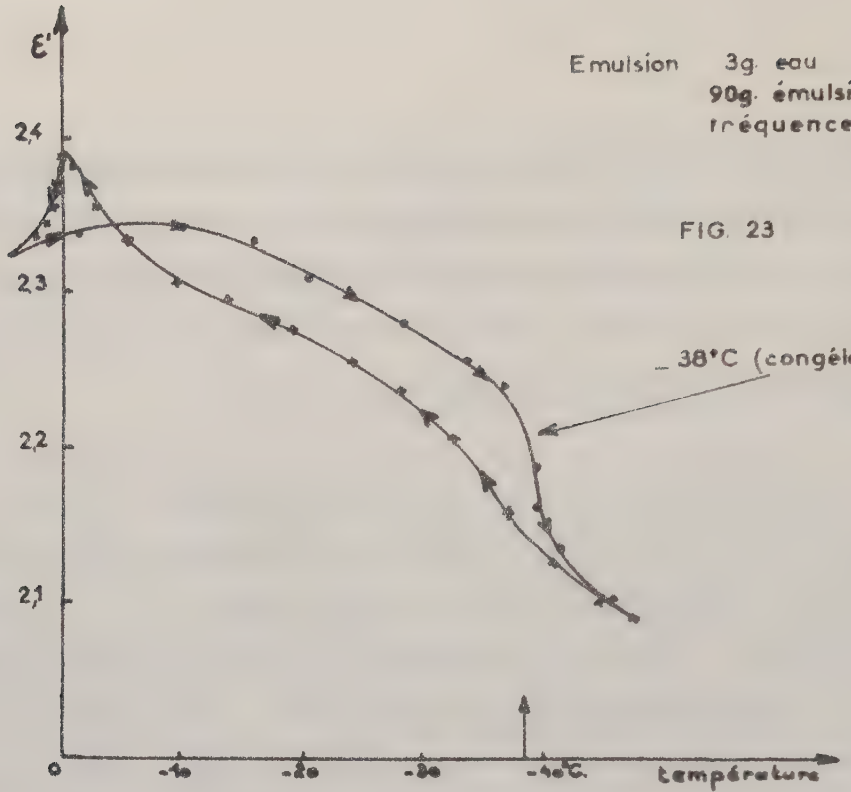

ε'
2,4
2,3
2,2
2,1
0
-1o
-2o
-3o
-4o°C.
température
Emulsion 3g. eau
90g. émulsionnant
fréquence 20 Khz
_ 38°C (congélation)

FIG. 23

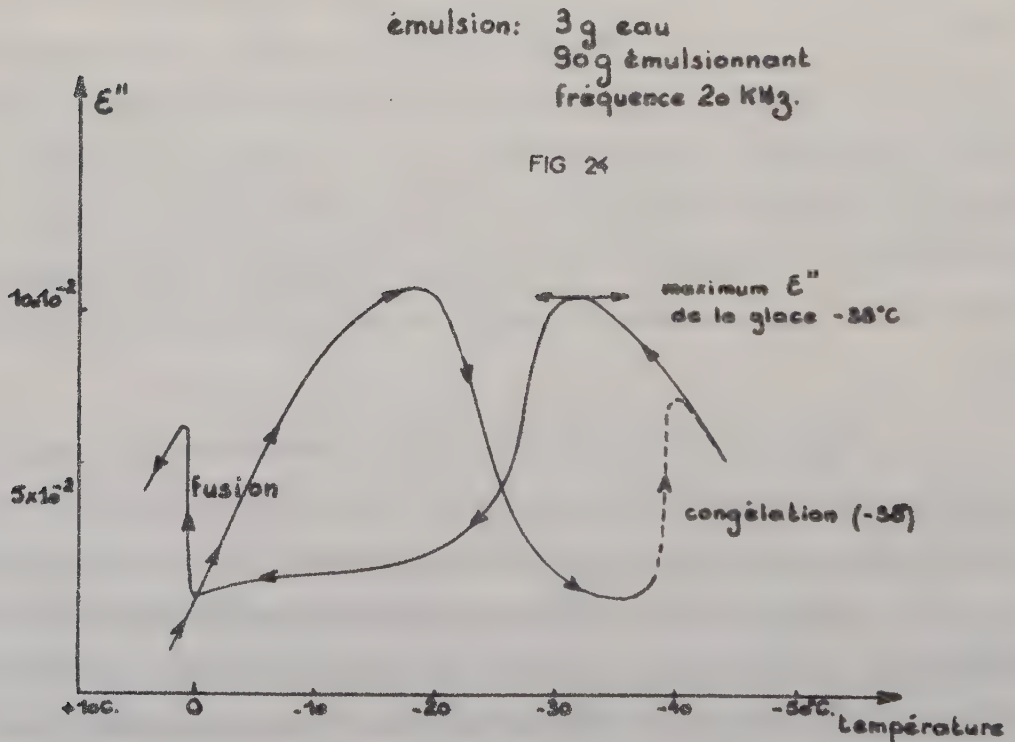

émulsion: 3g eau
90g émulsionnant
fréquence 2o KHz.
ε"
1ox1o⁻²
5x1o⁻²
maximum ε"
de la glace -38°C
fusion
congélation (-38)
+1oC.
0
-1o
-2o
-3o
-4o
-5o°C.
température

FIG 24

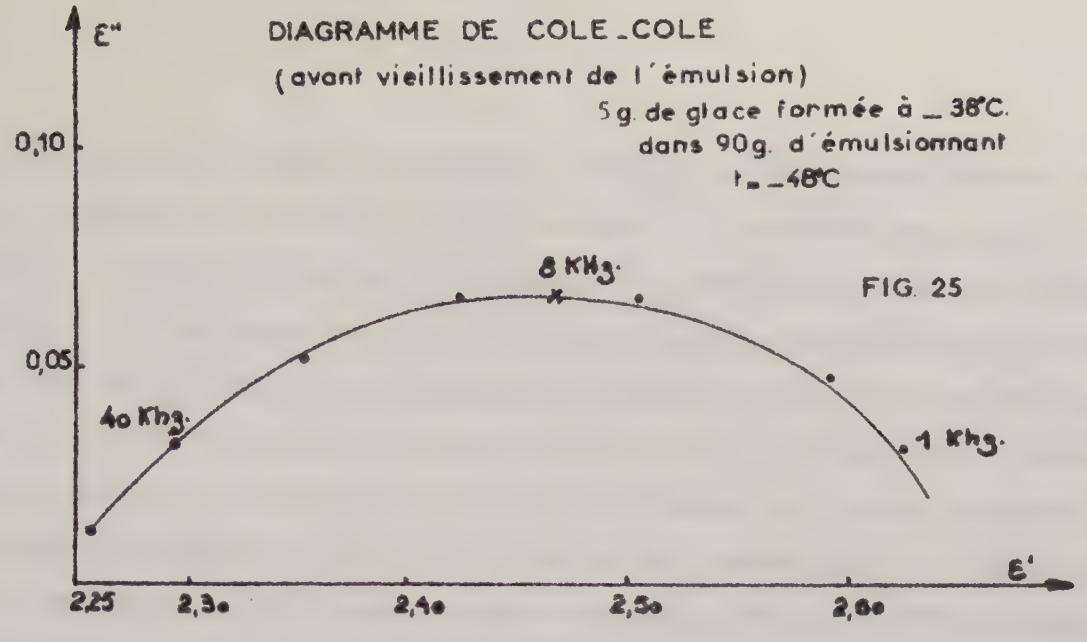

ε''
DIAGRAMME DE COLE_COLE
(avant vieillissement de l'émulsion)
5 g. de glace formée à _ 38°C.
dans 90 g. d'émulsionnant
t = _48°C
0,10
0,05
8 Khg.
40 Khg.
1 Khg.
ε'
2,25
2,30
2,40
2,50
2,60

FIG. 25

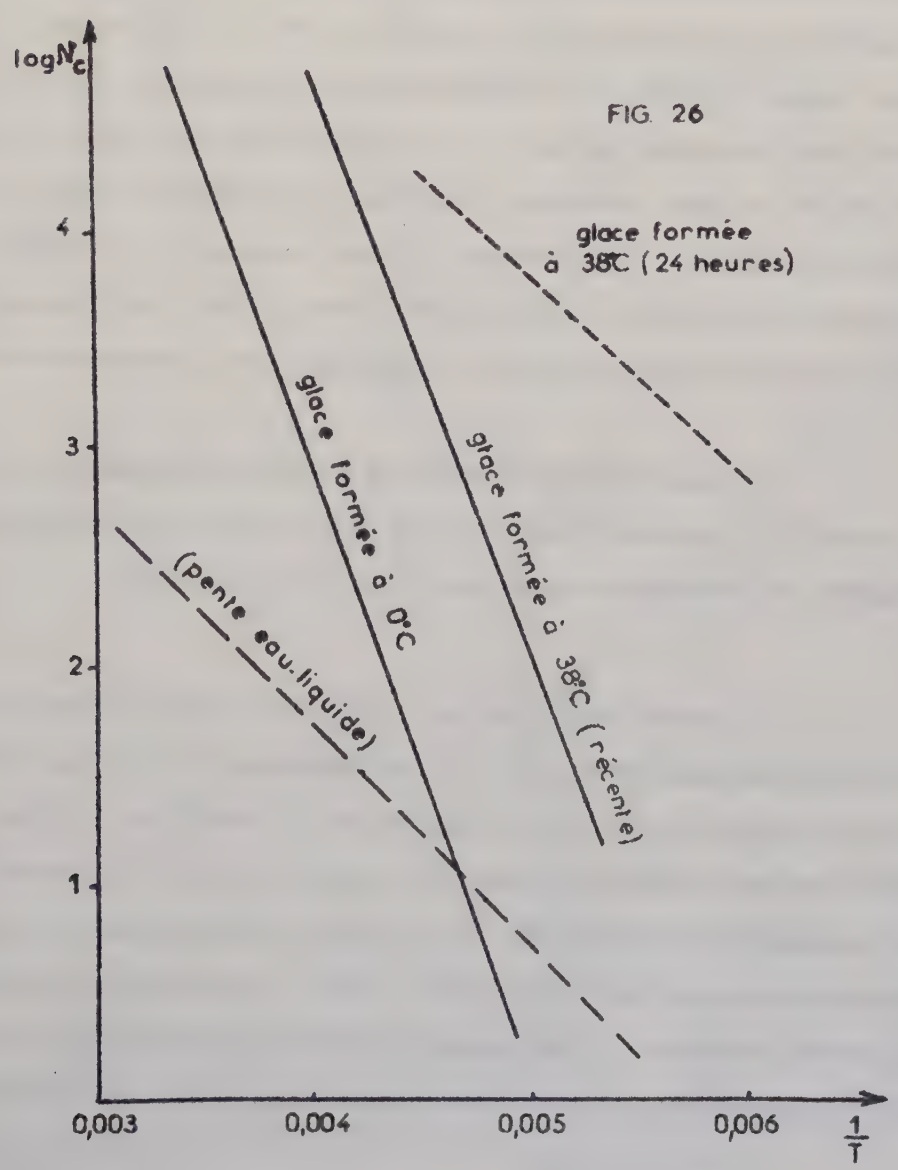

log Nc
4
3
2
1
glace formée à 38°C (24 heures)
glace formée à 0°C
glace formée à 38°C (récente)
(pente eau liquide)
0,003
0,004
0,005
0,006
1/T

FIG. 26

Par exemple le maximum de ε'' pour une fréquence donnée est déplacé de près de 40° vers les températures décroissantes pour une fréquence de l'ordre de 1 000 hertz. De plus la droite représentative de ce diagramme évolue avec le temps ; en quelques heures elle se déplace de plus en plus vers les basses températures et sa pente tend à se rapprocher de celle de la droite représentant dans le même diagramme les propriétés de l'eau liquide. Ceci permet d'interpréter les courbes montrant les variations de résistance shunt et de capacité de la cellule en fonction de la température (voir figure 27). La courbe représentant les variations de résistance accuse une chute brutale à -38°C suivie d'un minimum caractéristique de la glace issue de la rupture de surfusion pour la fréquence employée (10 KHz). Au réchauffement la courbe est distincte de celle du refroidissement à partir de -45°C . Après fusion on retrouve une résistance voisine de celle de l'émulsion initiale. La courbe représentant les variations de capacité est également marquée par une nette diminution à -38°C et au réchauffement on perçoit la rapide variation qui amène la capacité au-dessus de la valeur fournie par l'émulsion liquide ; c'est pourquoi la fusion comme la congélation sont détectées par des chutes de capacité. Les émulsions à base d'huile de silicones fournissent aussi de la glace douée de propriétés diélectriques analogues à celles des précédentes.

La sensibilité de la méthode d'analyse d'impédance est un peu supérieure à celle de la méthode thermique, du moins avec les dispositifs employés ; on peut détecter des concentrations en eau de un demi pour cent.

Le signal thermique de -75° trouvé dans la méthode précédente se traduit ici par une chute brutale de ε' accompagnée d'un bruit sec métallique qui évoque une propagation par onde mécanique en milieu solide. La chute brutale est précédée d'une augmentation progressive surtout marquée en-dessous de -70°C (Fig.28) Souvent le phénomène est dédoublé et se produit en deux chutes de capacité pour des températures situées dans l'intervalle -70° -80°C ; chaque fois le même bruit caractéristique se fait entendre. En dispersant de faibles quantités d'eau ou de solutions salines dans l'émulsionnant, on a pu obtenir ce signal à partir de -62°C et il s'est reprodu

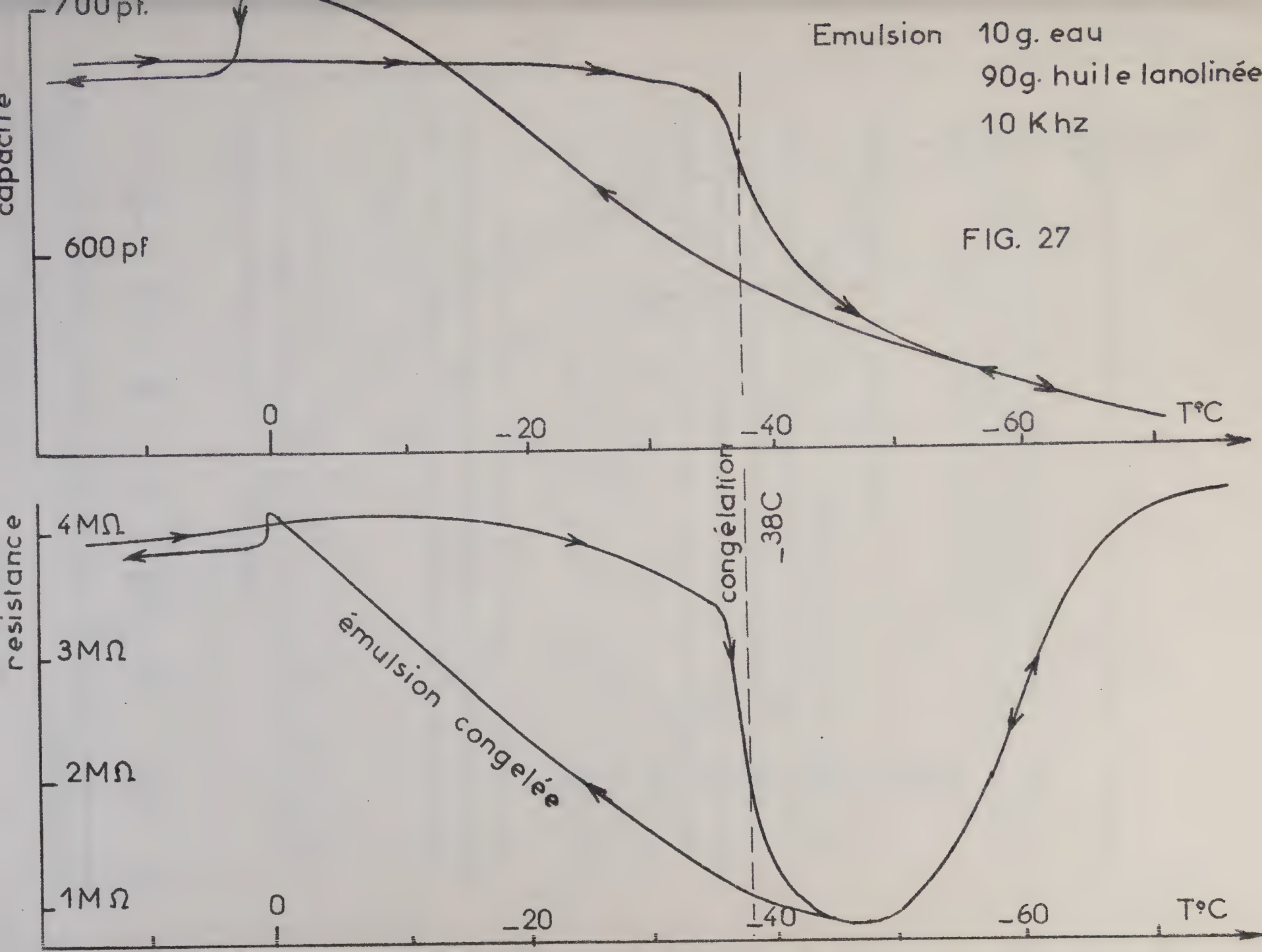
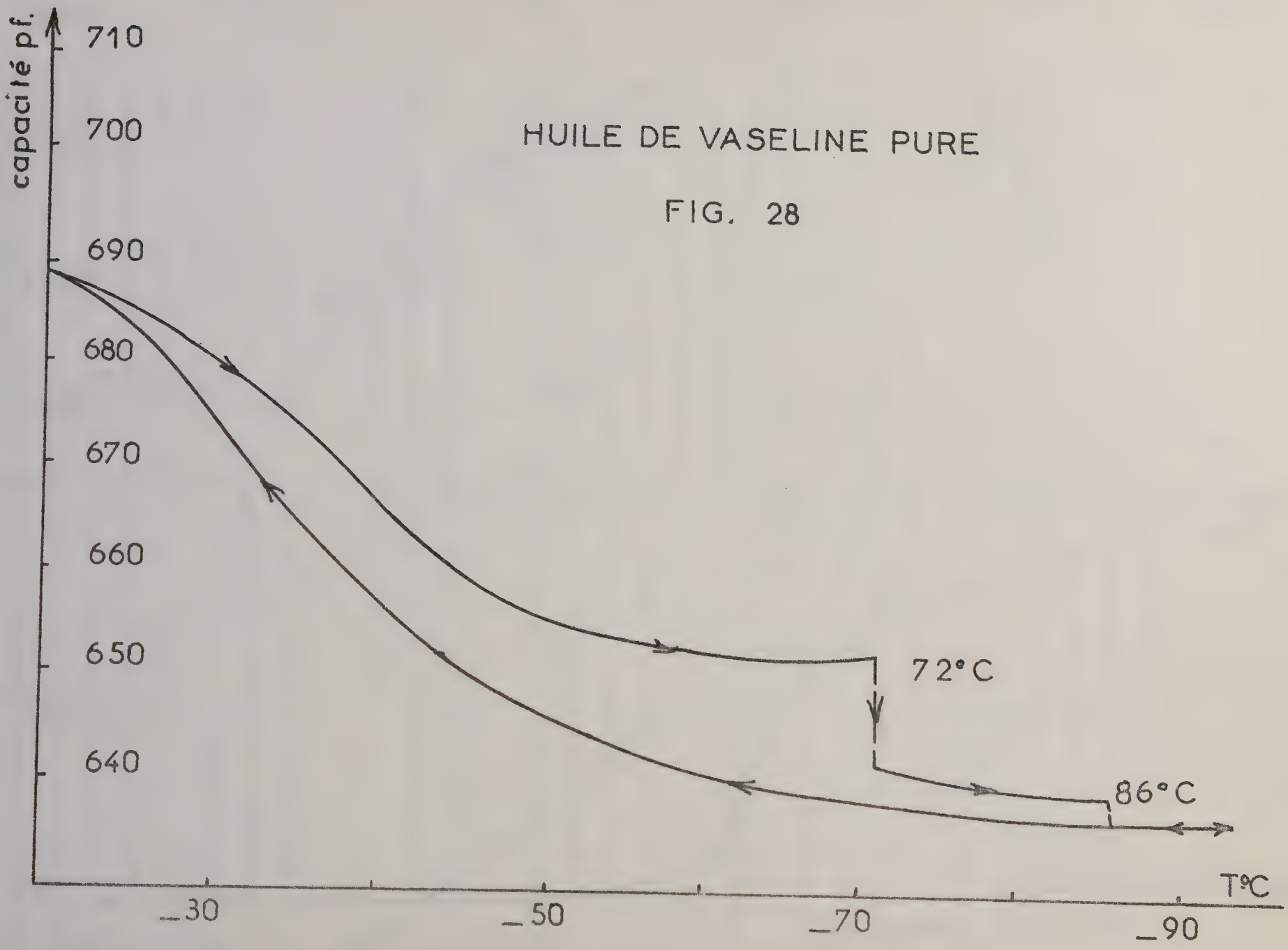

Emulsion 10 g. eau
90 g. huile lanolinée
10 Khz
capacité
700 pf.
600 pf
0
-20
-40
-60
T°C
congélation
-38C
résistance
4MΩ
3MΩ
2MΩ
1MΩ
émulsion congelée
0
-20
-40
-60
T°C

FIG. 27


capacité p.f.
710
700
690
680
670
660
650
640
HUILE DE VASELINE PURE
FIG. 28
72° C
86° C
T°C
_30
_50
_70
_90

pour trois températures différentes. La chute globale de capacité est de l'ordre de 2%.

Comme on le voit ce phénomène mérite certainement une étude approfondie mettant en oeuvre des procédés physico-chimiques complexes et pouvant constituer à lui seul un sujet de recherches particulier.

Remarque : Influence des électrolytes dissous

Une étude sommaire de la congélation par rupture de surfusion d'un certain nombre de solutions étendues d'électrolytes dissous nous a montré que la glace formée possédait des propriétés d'autant plus différentes de celle de la glace normale que les ions présents dans ces solutions étaient plus petits; c'est ainsi que les cathions H^+, Li^+, NH_4^+ provoquent un déplacement considérable de la droite (Log. N_c, $\frac{I}{T}$) vers les basses températures. L'effet croît de NH_4^+ à H^+. L'anion OH^- a également un effet marqué, inférieur à celui de H^+ comparable à celui de Li^+. L'influence croît avec la concentration en électrolyte dissous dans la phase dispersée.

Nous avons résumé ces résultats dans la figure 29. Dans la pratique ceci se traduit par une augmentation de capacité lors de la congélation de solutions de HCl, LiCl, Na OH, KOH etc... alors que pour l'eau pure on constate toujours une diminution.

Les autres électrolytes K Cl, Na Cl, KNO_3, $K_2 SO_4$, etc... donnent aussi une diminution de capacité et la droite caractéristique qu'ils fournissent est sensiblement identique à celle de l'eau pure congelée.

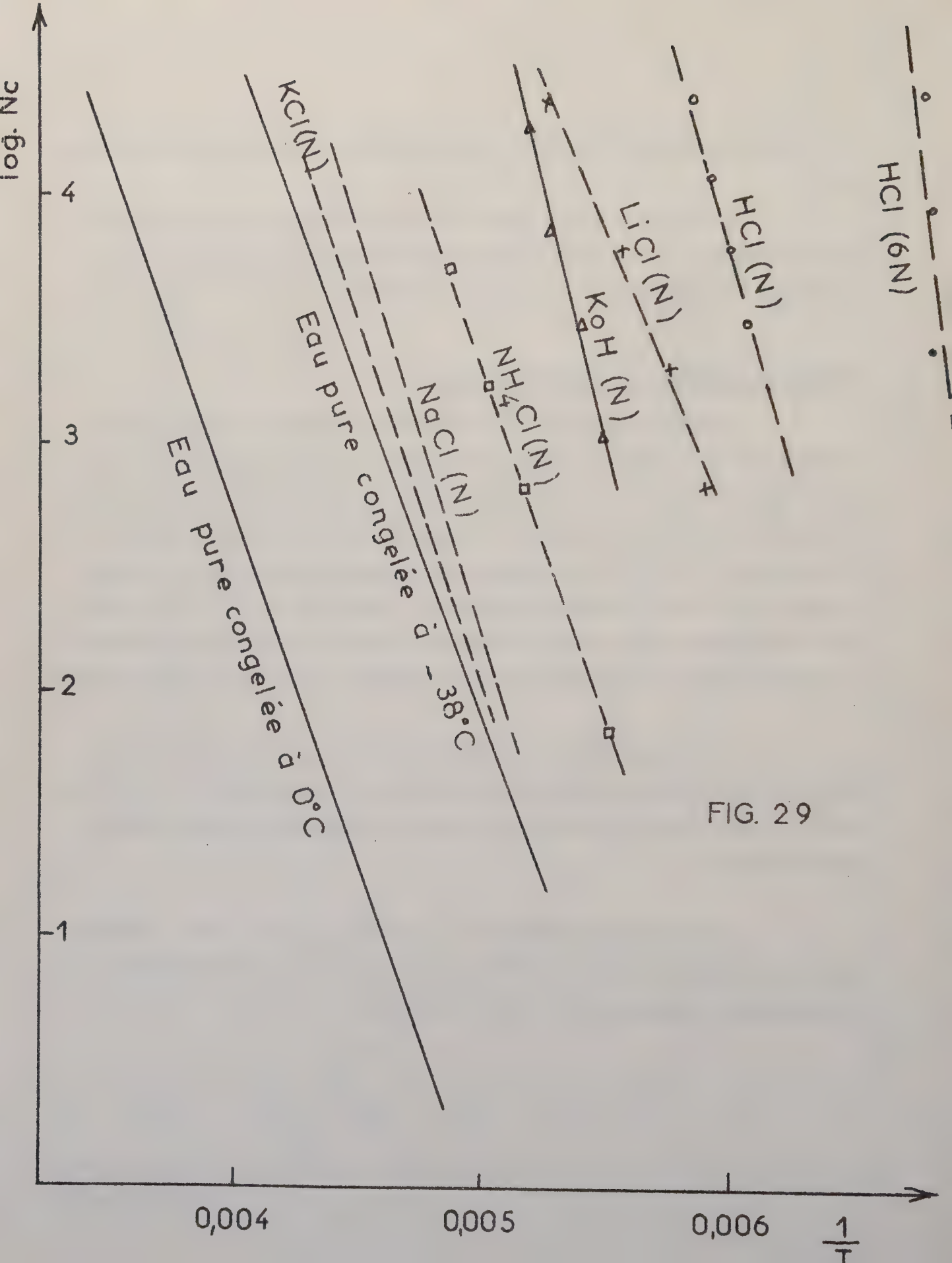

log. Nc
4
3
2
1
KCl (N)
Eau pure congelée à - 38°C
NaCl (N)
NH4Cl (N)
KOH (N)
LiCl (N)
HCl (N)
HCl (6N)
Eau pure congelée à 0°C
0,004
0,005
0,006
1/T

FIG. 29

3°) Analyse dilatométrique

La glace à 0°C possède un volume spécifique supérieur de 9% à celui de l'eau. Quand l'eau congèle par rupture de surfusion on peut espérer aussi percevoir une dilatation de cet ordre de la phase dispersée. L'émulsion qui contient 10% de phase aqueuse doit donc subir une dilatation de 0,9 % à la congélation. Si l'on opère sur un volume total d'émulsion de 10 cm^3 la dilatation doit atteindre 90 mm^3. Ce volume doit fournir un déplacement du niveau liquide de la tige du dilatomètre de l'ordre de 100 mm. Le calibrage étant fidèle à 1 mm près, la sensibilité théorique peut se situer à quelques parties pour mille de phase aqueuse dispersée dans l'émulsion.

Afin de bien définir la température de l'émulsion on favorise ses échanges thermiques avec le thermostat en donnant à la cellule dilatométrique la forme d'un disque circulaire de 10 cm de diamètre dont les parois ont 1 cm d'épaisseur; elle est formée par la jonction de deux cavités demi-cylindriques soigneusement usinées pour assurer une bonne étanchéité. La hauteur intérieure de la cellule est de 2 mm. La cellule peut être réalisée en laiton ou en acier inoxydable. Le volume utilisable, de l'ordre de 15 cm^3 n'est pas rempli complètement par l'émulsion pour éviter son ascension dans la tige du dilatomètre, tube de verre de 1 mm de diamètre intérieur. Ce tube de verre est collé à "l'Araldite" dans un tube de laiton soudé à l'étain dans un bouchon de laiton fileté, serré sur la partie supérieure de la cellule. Un joint torique plastique et une couche de graisse à vide assurent l'étanchéité (Figure 30).

Le remplissage à l'aide de l'émulsion est volontairement incomplet ; on le termine par quelques cm^3 d'huile de silicone à 200 cst. qui, lors du serrage du bouchon, s'élève dans la tige longue de 80 cm. et tend à déborder à sa partie supérieure. Pour éviter ce débordement on immerge la partie supérieure du tube recourbée dans un récipient contenant une réserve d'huile.

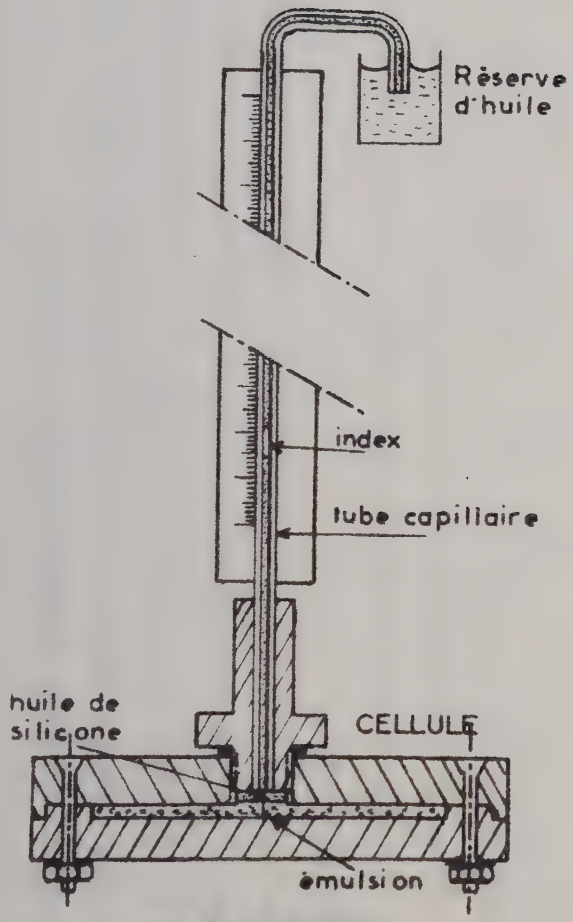

Réserve d'huile
index
tube capillaire
huile de silicone
CELLULE
émulsion
DILATOMETRIE

FIG. 30

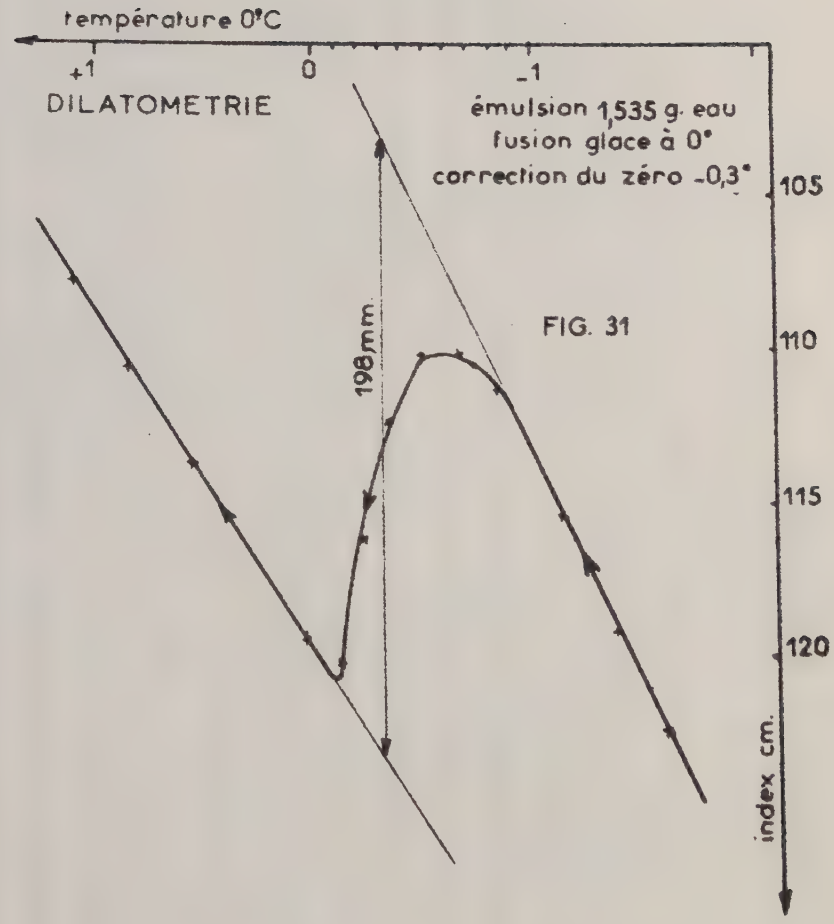

température 0°C
+1
0
-1
DILATOMETRIE
émulsion 1,535 g. eau
fusion glace à 0°
correction du zéro -0,3°
198 mm
105
110
115
120
index cm.

FIG. 31

Pour créer un index de lecture il suffit de dégager l'orifice de la réserve d'huile pendant le temps nécessaire à la rentrée dans le tube d'une bulle d'air de quelques mm de long quand le refroidissement amène la contraction du liquide contenu dans la cellule ; l'expérience montre que cette bulle demeure absolument fixe par rapport à l'huile de la colonne quand la cellule est thermostatée pendant plusieurs heures, son contenu étant formé d'huile pure.

Toutefois les émulsions sont très longues à trouver leur équilibre mécanique dans la cellule. Après remplissage il faut compter de 10 à 24 heures avant que l'index ne soit fixé, le bain étant thermostaté (à 0,1° près) ; ce phénomène est bien lié à l'émulsion car l'huile pure atteint son équilibre en quelques minutes.

Chaque fois que l'on fait subir au thermostat une variation de température de l'ordre du degré entre 2 points fixes il faut attendre au moins une demi-heure pour être sûr d'obtenir un index stabilisé. La méthode est donc longue et fastidieuse mais elle ne nécessite qu'une présence de quelques secondes toutes les demi-heures pour assurer la lecture du thermomètre et de l'index ; on peut la mettre en oeuvre simultanément avec un autre travail.

Dés que l'index parvient vers le milieu de la tige on en réalise un autre et on peut s'assurer de la précision du calibrage en comparant les positions des deux index ; elle est de l'ordre du millimètre.

La correction de colonne émergente pour une colonne de 80 cm de longueur et 1 mm de diamètre doit être de l'ordre de 3 mm (la cellule étant à -40°) , pour le haut de cette colonne mais elle varie progressivement avec la hauteur de l'index et ne saurait dépasser la précision indiquée ci-dessus dans l'utilisation de l'appareil pour les mesures de contraction ni pour la détection des changements d'état. L'exploration de la cellule par un thermocouple différentiel montre que les différences de températures entre 2 points n'y excèdent pas 0,1°.

Les résultats trouvés pour les émulsions d'eau pure confirment les prévisions (Figure 31).

Par exemple : lors d'une expérience portant sur 11,560 g. d'émulsion contenant 1,535 g. d'eau pure dispersée, on a constaté, par extrapolation des courbes obtenues en portant les températures en abscisses et les déplacements de l'index en ordonnées, une contraction à la fusion de 198 mm représentant 134 mm^3 en volume. Or on s'attend à trouver 138 mm^3. La différence de 3 % par défaut provient des erreurs de lecture et aussi peut-être pour une faible part, du fait que la glace obtenue à -38°C est un peu plus compacte que la glace obtenue par voie réversible à 0°. L'analyse aux rayons X d'une émulsion congelée montre que cette glace est normale, du type I , mais légèrement contractée. Les paramètres relevés à -60°C ont été fournis grâce à l'obligeance de Monsieur le Professeur GAY de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Glace I normale	Glace I obtenue à -38°C
$a = 7,330 \pm 0,001$	$a' = 7,318 \pm 0,001$
$c = 4,503 \pm 0,001$	$c' = 4,480 \pm 0,001$

Les variations relatives sont donc :

$$\frac{\Delta a}{a} = 0,16\,\% \qquad \frac{\Delta c}{c} = 0,51\,\%$$

L'étalonnage de la tige s'opère par pesée d'une colonne d'huile de longueur connue.

La dilatation lors de la congélation est identique à la contraction lors de la fusion à 2 mm près donc avec un écart de l'ordre de la précision des mesures.

De ces trois dispositifs, seul le dilatomètre nous a donné des indications quantitatives satisfaisantes sur la masse de glace formée ou fondue : elle fournit donc la valeur de la concentration de la solution au moment de la congélation.

C) RESULTATS RELATIFS A LA SURFUSION DES SOLUTIONS SALINES DISPERSEE

Il n'est pas dans notre intention d'étudier évidemment toutes les solutions salines à toutes concentrations, mais de donner quelques exemples montrant d'une part que la méthode d'émulsion est d'un emploi très vaste et d'autre part que quelques lois générales peuvent se dessiner à partir des résultats qu'elle fournit. Les sels suivants ont été étudiés aussi complètement que possible en solutions aqueuses dispersées du point de vue surfusion :

KCL , Na Cl , NH_4 Cl , Rb Cl , Cs Cl , KNO_3 , sels alcalins bien définis.

D'autres sels ou électrolytes ont été également abordés :
K Br , $Sr(NO_3)_2$, $K_2 SO_4$, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, Li Cl , HCl , Na OH très sommairement et même de façon plus ou moins complète des solutions organiques diverses alcool éthylique, éther, acide acétique, triéthanolamine, etc ...

Tous ces corps dissous ont permis de montrer l'immense généralité du phénomène d'hypercongélation qui consiste, pour des solutions étendues et même le plus souvent plus concentrées que la solution eutectique en une variation régulière de la température de rupture de surfusion des solutions, température qui décroît quand la concentration croît. La courbe d'hypercongélation obtenue en portant les points de congélation sur le diagramme d'état de la solution montre que la surfusion croît en général avec la concentration.

1°) Solutions de KCl

Pour les faibles concentrations on réalise la dissolution du sel par

pesée approximative et on les dose de façon classique par argentimétrie à 1 % près. La solution est dispersée dans l'huile lanolinée à raison de 10 à 20 % en masse. Les concentrations sont indiquées en fractions molaires. Les gouttes obtenues ont exactement le même aspect que les gouttes d'eau pure ; leur diamètre reste du même ordre (1 micron).

Hypercongélation :

Le tableau V et le diagramme (Figure 32) rendent compte des résultats cohérents fournis par l'application des 2 méthodes les plus rapides (analyse thermique et d'impédance). Le pic de congélation s'étale sur 3 ou 4 degrés environ pour les solutions étendues, parfois sur 7 ou 8 degrés pour les solutions plus concentrées.

La méthode d'analyse d'impédance nécessite, pour obtenir une bonne sensibilité, l'adaptation de la fréquence des ondes kilométriques à la température de congélation prévue ; il y a intérêt à opérer sur 10 KHz pour les solutions étendues et à baisser cette fréquence quand la concentration croît, amenant un abaissement de la température de congélation. Pour KCl on note une augmentation du taux de surfusion avec la concentration : il passe de 38° à 45° quand la concentration en KCl passe de 0 à 20 %. Dans le cas où l'on étudiait des ampoules de 2 cm^3 on ne pouvait guère dépasser la concentration eutectique sans rencontrer la cristallisation en premier lieu, et ensuite la congélation. Dans le cas de l'émulsion on constate que cette concentration peut être largement dépassée ; sans que le sel cristallise : en effet, les pics thermiques et les signaux diélectriques se produisent à des températures régulièrement décroissantes au fur et à mesure que la concentration croît sans que la loi expérimentale trahisse la moindre discontinuité pour la concentration eutectique ; les maxima de signaux, parfaitement reproductibles à la précision de lecture des appareils, se placent sur une courbe d'hypercongélation se prolongeant très au-delà de la concentration eutectique.

Fractions molaires x	Température de congélation normale Δt_e	Température d'hypercongélation Δt_h	Taux de surfusion Δt_s	
	Tableau V $KCl - H_2O$ (émulsions)			
0	0°	- 38°	38°	
0, 0091	- 1, 7°	- 43°	41°	
0, 018	- 3, 2°	- 45°	42°	
0, 020	- 4, 6	- 46°	41, 5°	
0, 027	- 5, 2°	- 49°	44°	
0, 033	- 6, 3°	- 51, 5°	45°	Point α - 39°
0, 046	- 8°	- 55°	47°	Point β - 46°
0, 055	- 10, 6° Eutectique	- 58°	47, 5°	
	Branche métastable			
0, 070	- 13, 5°	- 65°	51, 5°	
0, 080	- 16°	- 68°	52°	
0, 097	- 21°	- 72°	51°	
0, 109	- 24°	- 75°	51°	
0, 118	- 26°	- 75°	49°	
0, 128	- 26, 5°	- 75°	48, 5°	
0, 138	- 27°	- 75°	48°	
0, 155	- 30°	- 75°	45°	
0, 160	- 32°	- 69°		

TABLEAU V

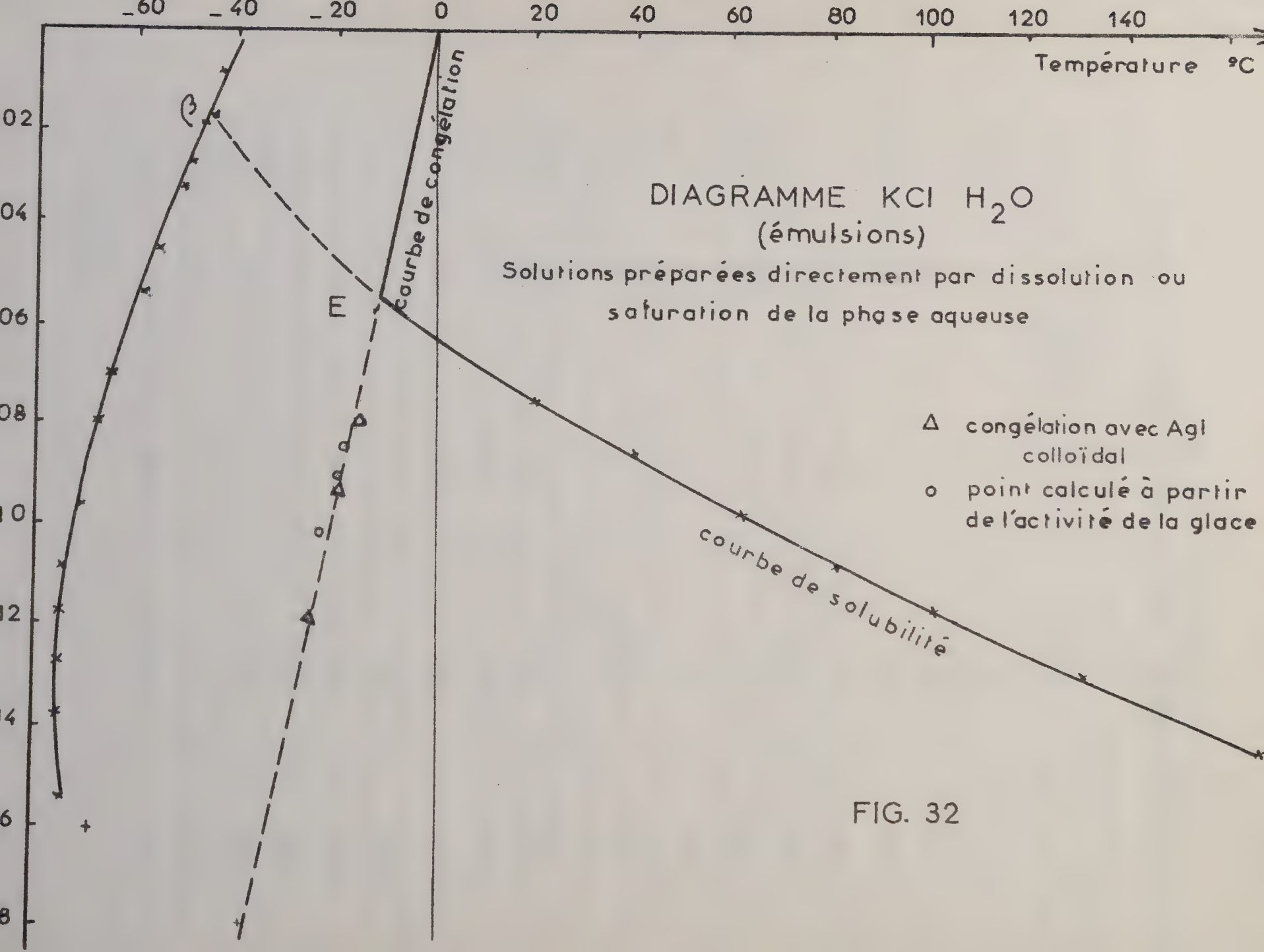

-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
140
Température °C
02
04
06
08
10
12
14
16
18
E
courbe de congélation
courbe de solubilité
DIAGRAMME KCl H_2O
(émulsions)
Solutions préparées directement par dissolution ou saturation de la phase aqueuse
Δ congélation avec AgI colloïdal
o point calculé à partir de l'activité de la glace

FIG. 32

La confection des émulsions de solutions concentrées soulève quelques difficultés expérimentales ; on opère par saturation à l'étuve thermostatée pendant une journée, la solution étant fréquemment agitée en présence de sel solide en excès ; on peut la décanter rapidement et la diluer pour contrôler la concentration ensuite par dosage au nitrate d'argent.

A partir de 70°C, température de saturation, il faut mixer rapidement à une température un peu plus élevée et refroidir tout en mixant jusque vers 40° l'émulsion destinée à l'analyse.

Afin de pousser la technique jusqu'à ses limites d'application nous avons tenté de réaliser des émulsions de solutions saturées à des températures voisines de 200°C. On opère nécessairement sous pression. On utilise comme autoclave une bombe calorimétrique Prolabo transformée ; la solution est réalisée en pesant le sel en léger excès par rapport au poids d'eau introduite dans un erlenmeyer de 50 cm^3. Ce récipient est disposé avec son contenu (eau et sel pulvérisé) dans un panier métallique en haut de la bombe dont le remplissage est complété par de la lanoline pure ou de l'huile lanolinée, en laissant toutefois un espace libre de quelques cm^3 pour faciliter l'agitation ; quelques bille de verre y contribuent également.

La bombe est fermée et placée dans une étuve pendant une durée de 6 à 48 heures. Il a été reconnu qu'une durée de 6 heures donnait les mêmes résultats qu'une durée de 48 heures. Toutes les demi-heures on agite la bombe pour faciliter la dissolution du sel ; malheureusement il n'est pas possible de déterminer la concentration exacte de la solution car l'émulsion est très difficile à casser tout en recueillant le sel qui précipite par refroidissement à la température ordinaire.

Après 6 heures on saisit rapidement la bombe et on l'agite aussi violemment que possible. On la refroidit ensuite en poursuivant l'agitation sans relâche ; enfin on l'ouvre et on termine l'opération à l'aide du mixer. L'émulsion vue au microscope est en tous points semblable à celle d'eau pure. Un peu de sel en excès demeure au fond de l'erlenmeyer et au fond de la bombe.

La température la plus basse enregistrée a été de -75°C, correspondant à une solution saturée à 130°C, contenant 40g. de sel pour 100g. total (fraction molaire 0,138). La solution saturée à 160°C a fourni pratiquement la même température de congélation (fraction molaire 0,155) 43 % . Par contre la solution saturée à 185° donne -69° (fraction molaire 0,160) ; les tentatives pour élever la concentration sont à peu près vaines à partir de ces valeurs car la solubilité de KCl varie très peu avec la température ; de plus la lanoline commence à se décomposer et ses produits de décomposition risquent de fausser les résultats.

Nous retiendrons cependant cet indice de remontée de la température de congélation pour des fractions molaires en KCl élevées comme pouvant suggérer que l'on a alors atteint une concentration pour laquelle la rupture de sursaturation se produit entraînant la rupture de surfusion, les températures en cause étant très inférieures à celle du point β des émulsions. Le chlorure de potassium atteint donc sou forme de gouttes de 1 micron de diamètre une sursaturation de l'ordre de 210 degrés.

Il est intéressant de noter que l'on obtient les mêmes résultats pour les émulsions moins fines réalisées avec les huiles de silicones à 200 cst, stabilisées avec l'huile à 60 000 cst. (technique signalée pour l'eau) entre les concentrations de 10 et 40% ; les concentrations plus faibles fournissent des surfusions moins importantes, la courbe d'hypercongélation se raccordant à l'axe des températures au point d'abscisse -34°C. L'influence du volume des gouttes et celle de la nature du milieu environnant ces gouttes, incontestable pour l'eau pure, paraît plus limitée pour les solutions de KCl et sans doute d'autres sels.

Essai de synthèse de solutions de KCl par mixage d'émulsions de HCl et de KOH

Pour réaliser des émulsions concentrées de KCl nous avons essayé de mixer des solutions de HCl et de KOH qu'on peut obtenir très concentrées, l'acide

concentré du commerce étant sensiblement 11 fois normal, la potasse étant soluble dans l'eau en toutes proportions.

Il y a trois risques à envisager :

- le mélange incomplet des électrolytes
- le risque de précipitation de KCl
- les réactions entre HCl et KOH et la lanoline (incertitude sur concentration)

Théoriquement en partant de la solution de HCl la plus concentrée et de KOH pure on peut raisonner de la manière suivante : 3,65 g. de HCl (solution concentrée) contiennent 1,37 g. de HCl pur et 2,28 g. d'eau (selon l'analyse volumétrique) la réaction fournit 2,79 g. de KCl et 0,68 g. d'eau. On obtient ainsi une fraction molaire théorique maximum de 0,187 en KCl.

Logiquement nous avons commencé par les solutions étendues de HCl et KOH pour sérier les difficultés et vérifier si l'on obtenait par synthèse les mêmes résultats que par dissolution simple du sel.

L'acide dilué 10 fois a été dispersé ainsi que la potasse (8,23 g. d'eau pour 16,48 g. de KOH pure). Le calcul indique une fraction molaire théorique de KCl de 0,0186 et une température de rupture de surfusion de -45° à un degré près. Le mélange progressif des deux émulsions évite l'échauffement excessif de HCl susceptible de se dégager à l'état gazeux. A l'approche de la saturation théorique on prélève une goutte de l'émulsion que l'on casse par l'hexane chaud en présence de phtaléine du phénol. Le virage paraît très sensible mais ceci ne constitue pas une preuve de la réaction chimique au sein de l'émulsion puisqu'entre temps elle a été détruite.

L'analyse thermique de cette émulsion a donné exactement la valeur prévue de -45°C comme température de congélation, et une fusion eutectique à -11°C. à 0,5° près, ce qui est bien la température eutectique de KCl. On peut donc conclure

à la possibilité de synthèse de KCl par ce procédé, sans préjuger de son mécanisme. Si 1% seulement de HCl ou KOH restait libre on en serait averti par le fait que les températures de changement d'états seraient modifiées, et par le fait que lors de l'emploi de la méthode d'analyse d'impédance, au moment du changement d'état la capacité de la cellule subirait un e augmentation au lieu d'une diminution (cf : étude de cette méthode page 60).

Ainsi à la fraction molaire 0,054 on a trouvé une chute de capacité intense à la température prévue de -57°C mais dans une autre expérience le dosage moins réussi a dû laisser subsister l'acide libre, ou la base : le signal s'étale alors sur 7° de -56° à 63° avec maximum à -58°C, et la capacité dans ce cas a subi un accroissement très net. Les essais portant sur les fractions molaires théoriques de l'ordre de 0,100 se sont révélés plus douteux car les températures de congélation trouvées étaient inférieures d'au moins 5° aux valeurs prévues ; on n'a pas trouvé au premier refroidissement de congélation au point β des émulsions (-46° comme on le verra ci-dessous) preuve que le sel n'a pas dû précipiter. Il y a eu toujours accroissement de capacité à la congélation, preuve de la présence de HCl ou KOH libres. Les fusions eutectiques ont eu lieu normalement à -11° et les refroidissements après fusion eutectiques ont donné le point β des émulsions à -46°C .

Les solutions concentrées obtenues par cette méthode donnent donc des résultats parfois douteux. Nous n'avons pas été plus avant dans cette voie par crainte de disperser notre effort. Mais nous avons mentionné ces essais parce qu'ils semblent ouvrir des possibilités de réalisation de réactions chimiques entre émulsions contenant des réactifs à basses températures et à des concentrations élevées qui, à notre connaissance, n'ont pas été réalisées dans ces conditions et sont capables peut-être de préparer des espèces chimiques nouvelles ou douées de propriétés physico-chimiques intéressantes.

Fusion eutectique de KCl :

La fusion eutectique de KCl aqueux se situe à -10,8°. La méthode

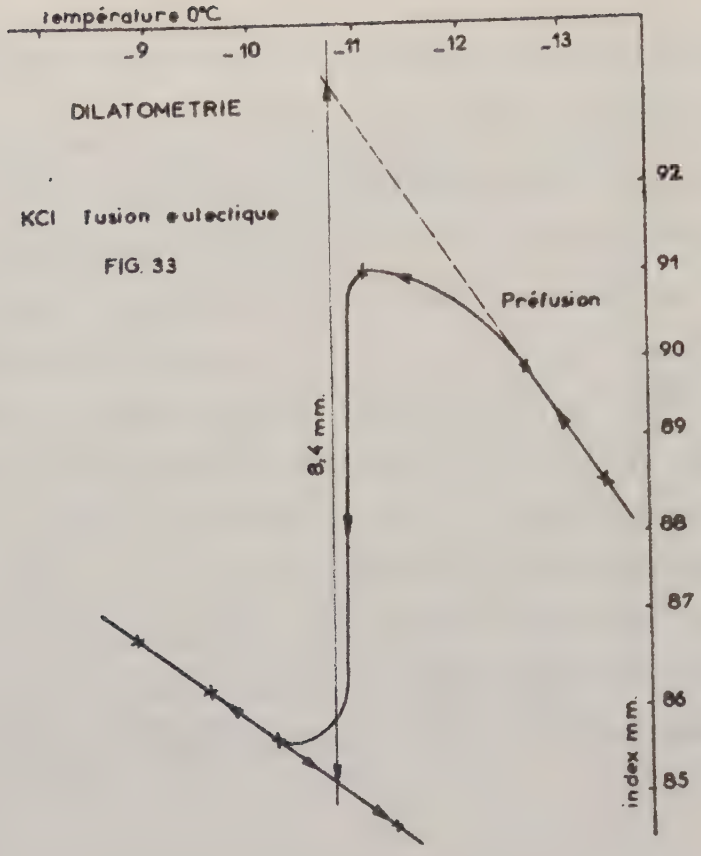
d'analyse thermique l'indique correctement à 0,3° près, qui est la précision de lecture du galvanomètre sur l'échelle habituellement utilisée (4,5 mV) ; on peut, en augmentant la sensibilité (échelle 1,5 mV), détailler la fusion eutectique et préciser le maximum du pic, qui correspond bien à la valeur ci-dessus, mais on peut percevoir un début de fusion effectivement à 0,4° ou 0,3° en-dessous de la valeur prévue, même pour une vitesse très faible de réchauffement. Ce phénomène est précisé par la méthode dilatométrique (fig. 33) avec une sensibilité qui n'est guère limitée que par la durée choisie pour les expériences. La fusion semble alors débuter à 1° en-dessous de la température eutectique. Il est également apparent dans l'emploi de la méthode d'analyse d'impédance où l'on peut aussi procéder par points fixes, mais la variation de capacité est relativement faible quelle que soit la fréquence choisie, ceci tenant aux valeurs assez peu différentes de la constante diélectrique de la glace et de l'eau dans ce domaine de température

Points α et β :

Après réalisation de fusion eutectique, deux cas peuvent se présenter, si l'on opère un second refroidissement de l'émulsion.

Point α :

Si la concentration initiale est inférieure à la valeur eutectique, un second refroidissement n'amène aucune solidification au passage par la température eutectique. Si, de plus, le réchauffement préalable n'a pas porté la solution au-dessus de la température d'équilibre glace-solution, il subsiste de la glace dans les gouttes de l'émulsion, et cette glace les maintient théoriquement en état d'équilibre thermodynamique, lors du second refroidissement. Le point figuratif suit la courbe de congélation même sur sa partie métastable et l'on constate que la solidification totale survient en α , point de rencontre de la partie métastable de la courbe de congélation et de


température 0°C
-9
-10
-11
-12
-13
DILATOMETRIE
KCl fusion eutectique
FIG. 33
Préfusion
8,4 mm.
92
91
90
89
88
87
86
85
index mm.

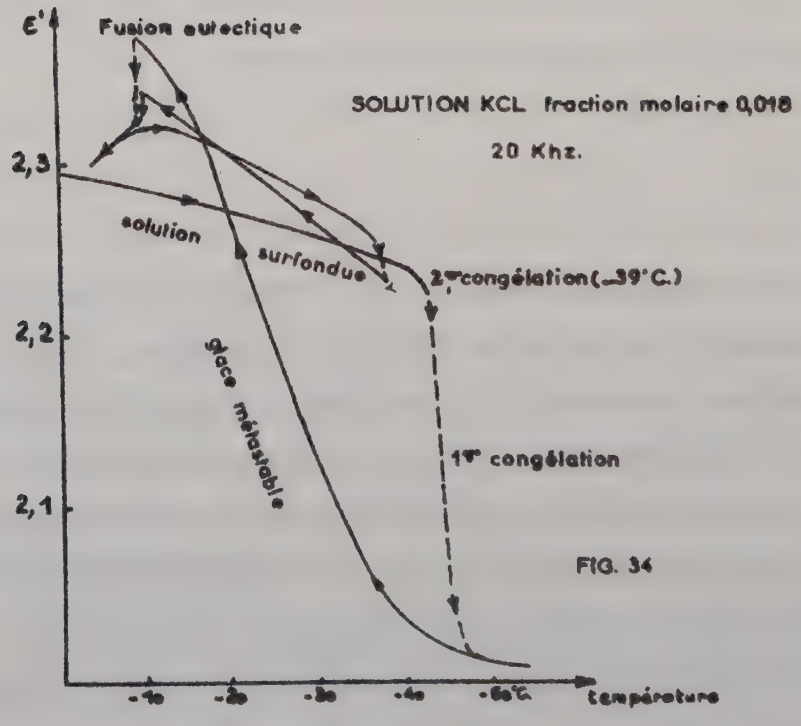

ε'
Fusion eutectique
SOLUTION KCL fraction molaire 0,018
20 Khz.
2,3
2,2
2,1
solution
surfondue
2ème congélation (-39°C.)
glace métastable
1ère congélation
-1°
-2°
-3°
-4°
-5°C.
température

FIG. 34

la courbe d'hypersolubilité du sel, prouve que la congélation n'entraîne pas la cristallisation à la température eutectique ; ce point est fixe, quelle que soit la concentration de départ, pourvu qu'elle soit sous-eutectique. On obtient -39° pour K Cl.

Le fait que cette température de -39° soit très voisine de la température de -38° de congélation des émulsions d'eau pure permet de comprendre que les solutions sous-eutectiques ne congèlent qu'en une seule fois, car la congélation débute toujours en-dessous de -38° pour toutes les concentrations et par conséquent en dessous de -39°, sauf pour des solutions extrêmement étendues pour lesquelles on ne peut pratiquement pas distinguer deux signaux très proches, le second étant très faible. Ceci n'est qu'un cas d'espèce ; pour d'autres sels il ne se reproduit pas en général.

La détermination de l'ordonnée du point α suppose , soit une mesure directe de concentration de la phase aqueuse en α , soit la connaissance de la branche métastable de la courbe de congélation.

a) Analyse d'impédance

En principe il est possible d'étalonner les variations de capacité de la cellule en fonction de la concentration en eau au moment de la congélation pour une émulsion de constitution bien définie, si la méthode est reproductible. Les lois régissant les variations de constante diélectrique des émulsions en fonction de leur composition et des valeurs de constantes diélectriques de leurs constituants sont assez complexes et mal connues. On remarque d'autre part que la congélation donne bien une chute de capacité mais qu'elle s'étale sur deux degrés au moins et se prolonge par une variation assez intense en fonction de la température (Figure 34). Il est difficile de déceler avec précision les limites de cette variation de capacité.

Nous avons mis quelqu'espoir dans l'évaluation de la masse de glace

formée en congélation α par l'étude de la fusion eutectique de cette glace. En effet, après la première congélation d'ensemble la fusion eutectique correspond à - 10, 6°C, à la fusion d'une masse de glace connue, liée à la masse de sel connue de la solution, puisque la concentration eutectique est bien définie ; la portion de courbe représentant la variation de la capacité en fonction de la température paraît assez bien délimitée lors de la fusion eutectique ; elle se poursuit vers les températures plus élevées par une branche de pente faible et qui correspond à la fusion progressive de la glace. Le refroidissement ultérieur fait décrire au point figuratif une courbe non superposable à la précédente et qui correspond à la formation progressive de glace par voie réversible ; cette glace donne une pente beaucoup plus faible comme si ses propriétés s'écartaient peu de celle de l'eau pure ; la faible pente résiduelle semble provenir de la présence de la glace d'origine métastable ensemençant les gouttes. A la rencontre du point α on obtient bien une nouvelle chute de capacité et au réchauffement on retrouve une variation de cette capacité intermédiaire dans sa rapidité entre celle obtenue lors du premier réchauffement et celle obtenue lors du second refroidissement. A la seconde fusion eutectique on retrouve une chute beaucoup moins marquée qu'à la première.

Ceci permet de supposer que la congélation en α a entouré les particules de sel solide de glace d'origine métastable, glace qui fond sans doute en priorité, en tous cas totalement lors de la deuxième fusion eutectique ; la fusion de la glace métastable n'est pas suffisante pour créer la phase liquide eutectique, qui se complète par la fusion de la glace d'équilibre ; le reste de la glace métastable demeure probablement entouré de la glace d'équilibre qui s'est formée autour de lui. En résumé,on doit avoir un ordre de grandeur de la masse d'eau congelée en α en comparant les deux variations de capacité eutectiques lors des deux fusions successives ; il ressort de mesures faites sur les émulsions de solutions variées, que la variation de capacité à la fusion eutectique est à peu près proportionnelle à la masse de glace fondue ; si l'on admet cette loi on trouve pour la concentration du point α de K Cl des valeurs assez dispersées d'une expérience à l'autre, variant de 40 à 50 % . Il n'est pas exclu que cette méthode puisse être améliorée par l'emploi d'émulsions plus stables et plus reproductibles et par une amélioration du matériel de mesure proprement dit.

b) Analyse dilatométrique

Malgré son caractère fastidieux cette méthode semble bien être assez valable pour les déterminations quantitatives (Figures 35 et 36).

On mesure la contraction en fonction de la température d'une émulsion contenue dans le dilatomètre à tige en notant les positions des index de degré en degré ou à des intervalles de températures aussi faibles que l'on veut. Les branches de courbe précédant et suivant le point de congélation sont des portions rectilignes ; l'interpolation à la température de α fait apparaître une dilatation que l'on rapporte à la masse de sel dissoute présente initialement dans l'émulsion.

A titre d'exemple, on a opéré sur la concentration de 13 % en masse (fraction molaire de 0,040) congelant normalement à - 7°C et avec surfusion à - 52°C.

Voici les résultats obtenus :

- Dilatation à la première congélation : 140 mm
- Dilatation lue à la température α : 22 mm

Ces résultats sont connus à 1 mm près ; le rapport des dilatations est donc de 22/140 à 5 % près. La masse d'eau congelée en second lieu est donc 22/140 x 87 = 13,7 g. rapportés à 100 g. de solution initiale. La concentration cherchée est donc : $\frac{13}{13 + 13,7}$ soit 48,6 % à 3 % près. (fraction molaire 0,185).

Le point α se place donc aux coordonnées (- 39° , 0,18) de façon très satisfaisante sur la branche métastable de la courbe de congélation de K Cl où se placent également correctement les points obtenus par les méthodes c) et d) .

Sans attacher trop d'importance à ce fait on notera que l'amorce de la courbe d'hypersolubilité obtenue avec les solutions les plus concentrées est compatible avec la valeur de ces coordonnées de α . On ne peut faire varier beaucoup la concentration de départ autour de la valeur indiquée ci-dessus : si on prend les valeurs plus fortes, donc proches de la valeur eutectique, cette fusion, si peu qu'on

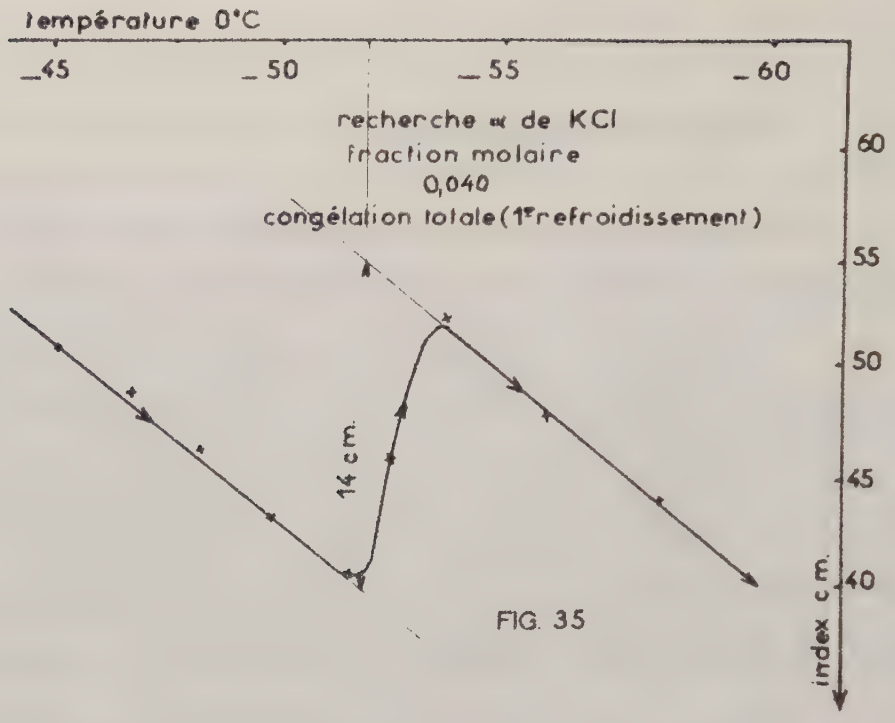
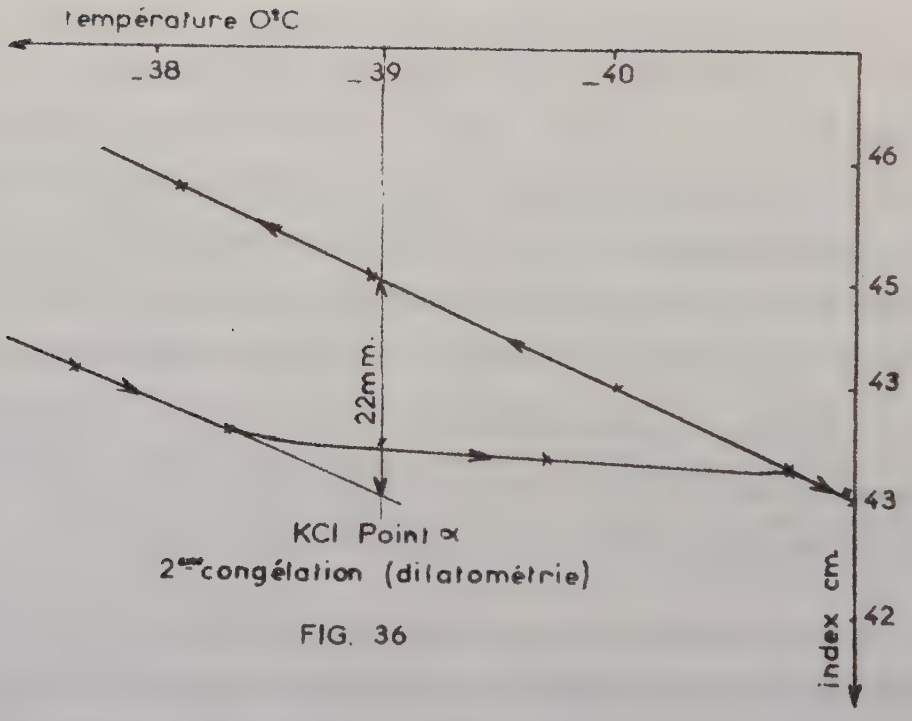


FIG. 35



KCl Point ∝
2ᵉᵐᵉ congélation (dilatométrie)

FIG. 36

la prolonge, risque de faire disparaître toute la glace dans un certain nombre de gouttes, ce qui fausse les opérations ultérieures ; si on part de valeurs nettement moindres, la masse de sel étant faible entraîne, lors de la congélation en α , une masse de glace proportionnelle, donc faible également et la précision des mesures s'en ressent.

c) Détermination de la branche métastable de la courbe de congélation au moyen de l'activité de la glace. (C.LAFARGUE thèse de Doctorat).

La glace se trouve en équilibre au sein des gouttes avec la solution jusqu'à la température de congélation en α . Son activité est connue en fonction de la température et est égale à celle de l'eau liquide dans la solution ; le problème revient à connaître la concentration de cette solution connaissant son activité. Or les mesures de tensions de vapeur de solutions de K Cl permettent de connaître l'humidité relative de ces solutions qui est pratiquement égale au rapport de leur fugacité à celle de la vapeur d'eau pure à la même température. Ce rapport est égal à l'activité de la vapeur dans les mêmes conditions, donc à celle de l'eau de cette solution. Il se trouve que l'activité de l'eau dans la solution varie fort peu avec la température, de sorte que les valeurs d'activité à une concentration donnée sont égales entre elles, à des températures quelconques.

Les points de la branche métastable obtenus en partant de déterminations d'humidités relatives à diverses températures sont pratiquement confondus. On a ainsi calculé quelques points au delà de la concentration eutectique (figure 32) après avoir vérifié que la méthode était valable pour des concentrations inférieures.

d) Détermination de la branche métastable de la courbe de congélation au moyen de AgI colloïdal.

L'emploi de AgI colloïdal permet de faire congeler les solutions à des températures pratiquement égales à la température d'équilibre glace - solution quand la concentration dépasse la valeur eutectique , mais il est impossible d'atteindre par cette méthode la valeur de 50 % présumée pour le point α car de telles solutions seraient saturées au-dessus de 200° et l'on est ramené à un problème de préparation. On peut néanmoins réduire l'intervalle d'extrapolation en incorporant AgI sur lévilite à des émulsions de solutions assez concentrées, mais on ne peut dépasser le point d'abscisse -33° sur la courbe de congélation. En effet les solutions sous-eutectiques chargées d'AgI donnent après congélation et fusion eutectique une congélation massive à -33° au lieu de -39°. Ce relèvement du point α est dû à la présence de l'iodure d'argent dans les gouttes ensemencées en glace.

Cette méthode est d'un emploi délicat car l'activité de AgI n'est pas reproductible. On pourrait songer à l'améliorer ou à remplacer AgI par d'autres substances glaçogènes. On a pu néanmoins obtenir 3 points nettement caractérisés

Fraction molaire en KCl	: 0,080	0,098	0,120
Températures de congélation	: -18°	-20°	-24° (étalée de -21° à -27°)

Point β de KCl

Son obtention est menée de façon analogue à celle du point α . On doit réaliser des solutions de concentrations supérieures à la valeur eutectique et les soumettre à l'analyse d'impédance ou thermique après une première congélation suivie de fusion eutectique et réchauffement en dessous de la température de saturation de la solution.

Au second refroidissement on obtient bien avec les émulsions une

congélation à la température fixe de -46°C (maximum de signal) parfaitement reproductible avec les solutions de concentrations très diverses. Ce point β correspond à l'intersection de la courbe de solubilité du sel et de la courbe d'hypercongélation de ce diagramme, courbe relative au seuil -38°C de l'eau pure. La fraction molaire correspondante est 0,029.

Notons que l'étude de solutions dispersées de fractions molaires supérieures ou égales à 0,15 fait parfois apparaître un léger signal thermique du diélectrique à -46°C , indiquant que, au moins pour une faible proportion de gouttes, le sel a rompu sa sursaturation avant cette température.

2°) Solutions de Na Cl (DUBARRY - 1965)

Cette étude a été entreprise au Laboratoire dès que furent établis les résultats cohérents fournis par les solutions de K Cl.

On leur a appliqué uniquement la méthode de détection de changement d'états par analyse thermique différentielle.

L'existence d'un hydrate Na Cl , $2\,H_2O$ complique un peu le phénomène, faisant apparaître 2 points α , l'un α_1 à l'intersection de la branche métastable de congélation et de la courbe d'hypersolubilité du sel hydraté, l'autre α_2 à l'intersection de la courbe d'hypersolubilité du sel anhydre.

Un point β est mis nettement en évidence à la rencontre de la courbe de solubilité de l'hydrate et de la courbe d'hypercongélation.

Les valeurs numériques sont données par le tableau VI et le diagramme par la figure 37.

3°) Solutions de NH_4Cl (PEDEBOSCQ - 1965)

La méthode thermique a donné les résultats portés sur le tableau VII et sur la figure 38.

Fractions molaires x	Température de congélation normale Δt_e	Température d'hypercongélation Δt_h	Taux de surfusion Δt_s	
	Tableau VI	Na Cl - H_2O	(émulsions)	
0	0°	- 38°	38°	
0, 014	- 3°	- 40°	37°	
0, 026	- 5°	- 45°	40°	
0, 033	- 7°	- 47°	40°	Point α_1 - 32°
0, 044	- 9, 8°	- 51°	41°	
0, 051	- 11, 6°	- 54°	45°	Point α_2 - 63°
0, 065	- 15, 2°	- 58°	43°	Point β - 60°
0, 071	- 18°	- 63°	45°	
0, 075	- 19, 4°	- 66°	47°	
0, 081	- 21°	- 70°	49°	
0, 084	- 22, 8°	- 74°	51°	
	Tableau VII	NH_4 Cl - H_2O	(émulsions)	
0	0°	- 38°	38°	
0, 0065	- 1°	- 38°	37°	
0, 021	- 4, 3°	- 43°	39°	
0, 025	- 45°	- 43°	38, 5°	
0, 036	- 7, 5°	- 47°	39, 5°	Point α - 48°
0, 043	- 9°	- 49°	40°	
0, 060	- 13°	- 54°	41°	
0, 088		- 63°		Point β - 46°
0, 098		- 65°		
0, 106		- 68°		
0, 131		- 75°		
0, 160		- 82°		

TABLEAUX VI et VII

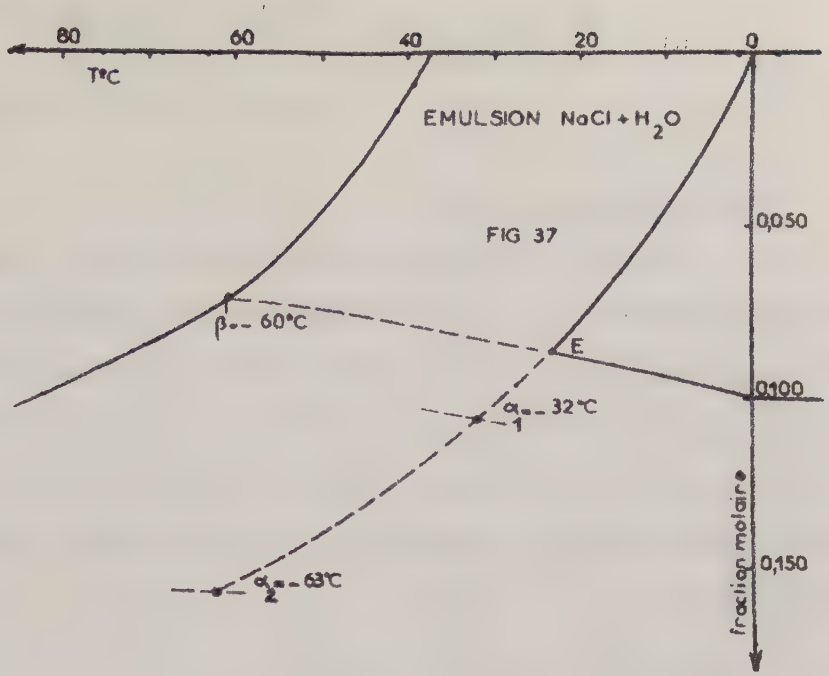
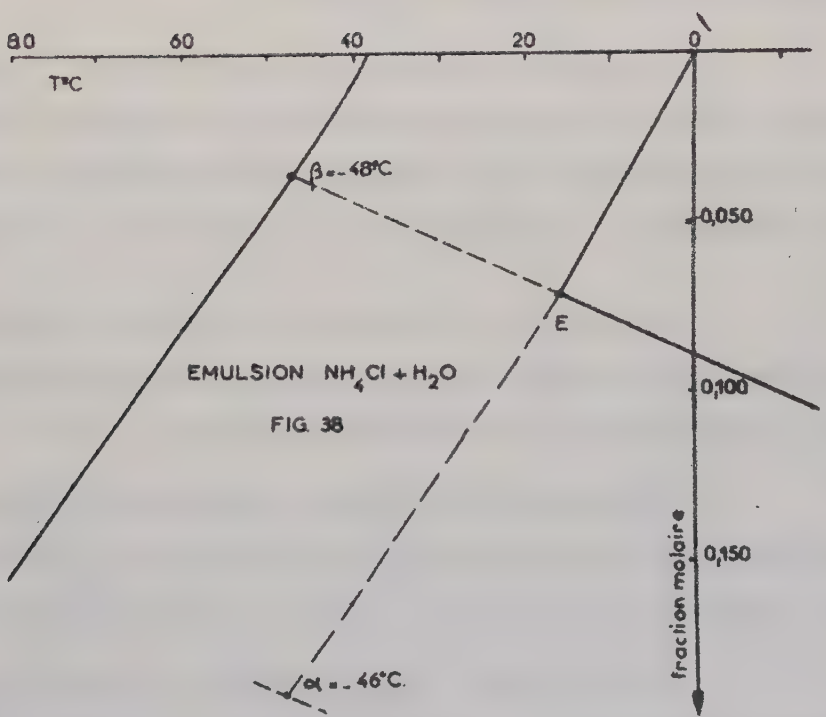

80
60
40
20
0
T°C
EMULSION NaCl + H2O
0,050
β = - 60°C
E
0,100
α1 = - 32°C
1
fraction molaire
α2 = - 63°C
0,150

FIG 37


80
60
40
20
0
T°C
β = - 48°C
0,050
E
EMULSION NH4Cl + H2O
0,100
FIG. 38
fraction molaire
0,150
α1 = - 46°C.

4°) Solutions de Rb Cl : Tableau VIII et figure 39.

5°) Solution de Cs Cl : Tableau IX et figure 40.

6°) Solutions diverses

Une étude sommaire de solutions de Ag NO_3 (tableau X et figure 41) et acide acétique (tableau XI et figure 42) fournit des courbes d'hypercongélation à tau de surfusion croissant avec la concentration. Nous donnons les diagrammes de phase et d'hypercongélation de ces sels. A noter le fait que Ag NO_3 fut étudié car il permet d'at teindre de fortes fractions molaires à cause de sa forte solubilité à température peu élevée ; aucun indice de rupture de sursaturation n'a été relevé, même pour ces fortes fractions molaires.

7°) Solutions hyperconcentrées.

Ainsi que nous l'avons montré plus haut (pages 70 à 73) la réalisation de solutions de concentrations très élevées soulève de grandes difficultés. Ces dernières ont pu être levées récemment au laboratoire à la suite d'un travail de très étroite coopération que nous tenons à rapporter.

L'étude de la surchauffe de l'eau (DUISIT, résultats de laboratoire non publiés) a révélé une importante altération des émulsions d'eau pure au dessus de 50°C. L'examen microscopique montre que les gouttes diminuent progressivement de volume jusqu'à disparaître complètement, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée.

On observe des phénomènes analogues en opérant sur des couches superposées d'eau ou de solutions salines aqueuses et d'huiles diverses. Il se produit une sorte d' "évaporation" à travers la couche d'huile.

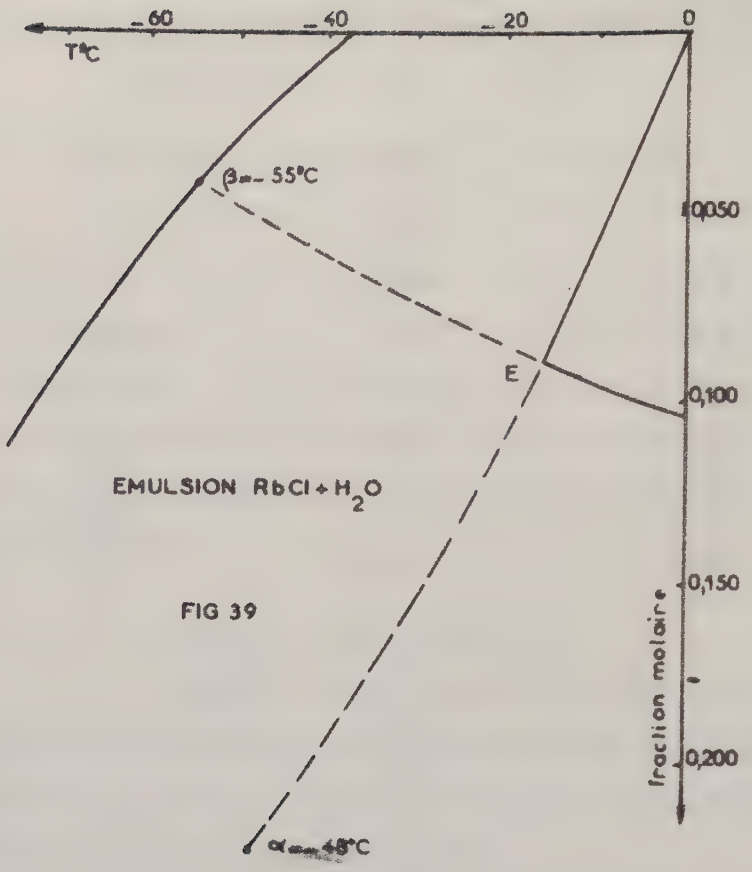
Sans entrer dans l'examen détaillé de ces phénomènes fort complexes, qui font l'objet d'une étude approfondie au laboratoire, signalons en les principaux caractères, qui fixent en même temps sur leur importance quantitative.

Pour l'eau pure, l' "évaporation" est d'autant plus importante que la température est plus élevée, la quantité d'eau perdue doublant approximativement pour une élévation de température de 10°C entre 50°C et 85°C .

Pour une solution saline, le flux d'eau "évaporée" croît en même temps

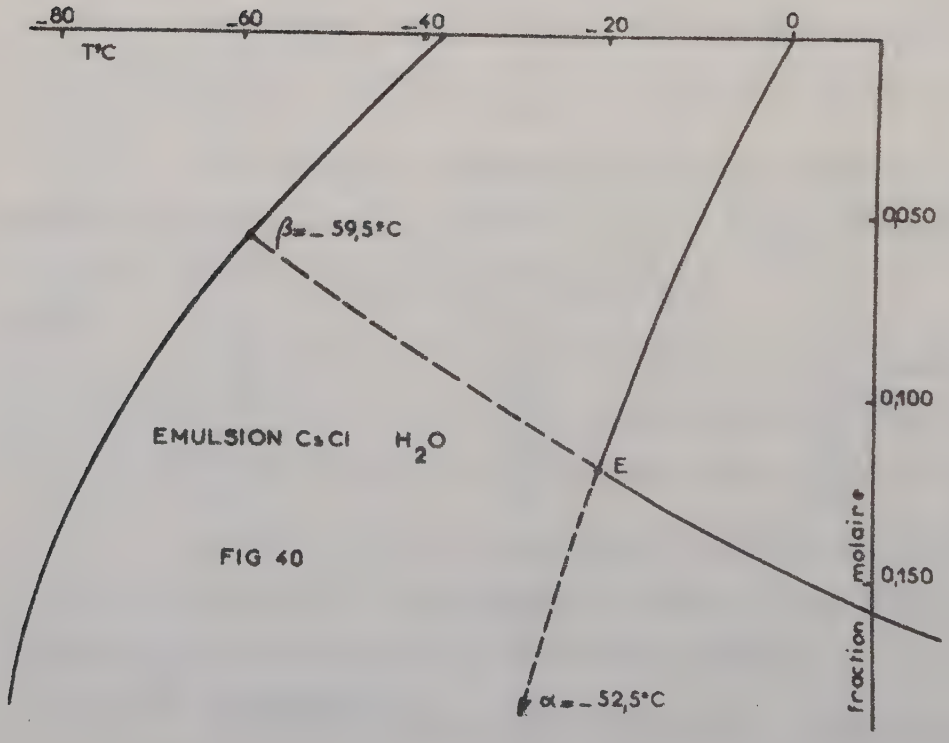
Fractions molaires x	Température de congélation normale Δt_e	Température d'hypercongélation Δt_h	Taux de surfusion Δt_s	
	Tableau VIII	Rb Cl - eau (émulsions)		
0	0°	- 38°	38°	
0, 020	- 3, 2°	- 46°	43°	
0, 030	- 5, 5°	- 50°	44, 5°	
0, 042	- 6, 4°	- 54, 5°	48°	
0, 058	- 11°	- 59, 5°	48, 5°	Point α - 48°
0, 070	- 12, 5°	- 63°	50, 5°	
0, 090	- 15, 5°	- 68, 5°	53°	Point β - 55°
0, 100		- 71°		
0, 106		- 73°		
0, 120		- 76°		
0, 145		- 81°		
0, 160		- 84°		
0, 175		- 85°		
	Tableau IX	Cs Cl - eau (émulsions)		
0	0°	- 38°	38°	
0, 016	- 2, 7°	- 45°	42°	
0, 022	- 3, 8°	- 47, 5°	44°	Point α - 52, 5
0, 036	- 6, 2°	- 52, 5°	46°	
0, 050	- 9°	- 57, 5°	48, 5°	Point β - 59, 5
0, 070	- 13°	- 63°	50°	
0, 095	- 16°	- 70°	54°	
0, 120	- 20°	- 76°	56°	
0, 145		- 81°		
0, 160		- 84°		

TABLEAUX VIII et IX



EMULSION RbCl + H_2O

FIG 39



EMULSION CsCl H_2O

FIG 40

Fractions molaires x	Température de congélation normale Δt_e	Température d'hypercongélation Δt_h	Taux de surfusion Δt_s	
	Tableau X	$Ag NO_3 - H_2O$ (émulsions)		
0	0°	-38°	38°	
0,018	-2°	-44°	42°	
0,040	-4°	-49,5°	45,5°	
0,050	-6°	-50°	44°	Point α et
0,095	-9,5°	-52°	42,5°	Point β non
0,130		-53°		déterminés
0,145		-54,5°		
0,175		-57°		
0,230		-64°		
0,260		-69,5°		
0,275		-73°		
0,325		-78°		
0,390		-80°		
0,450		-83°		
	Tableau XI	Acide acétique - eau (émulsions)		
0,0695	-7°	-47°	40°	
0,0167	-15,5°	-58°	42,5°	Point α et Point β non
0,232	-20,5°	-62,5°	42°	déterminés

TABLEAUX X et XI

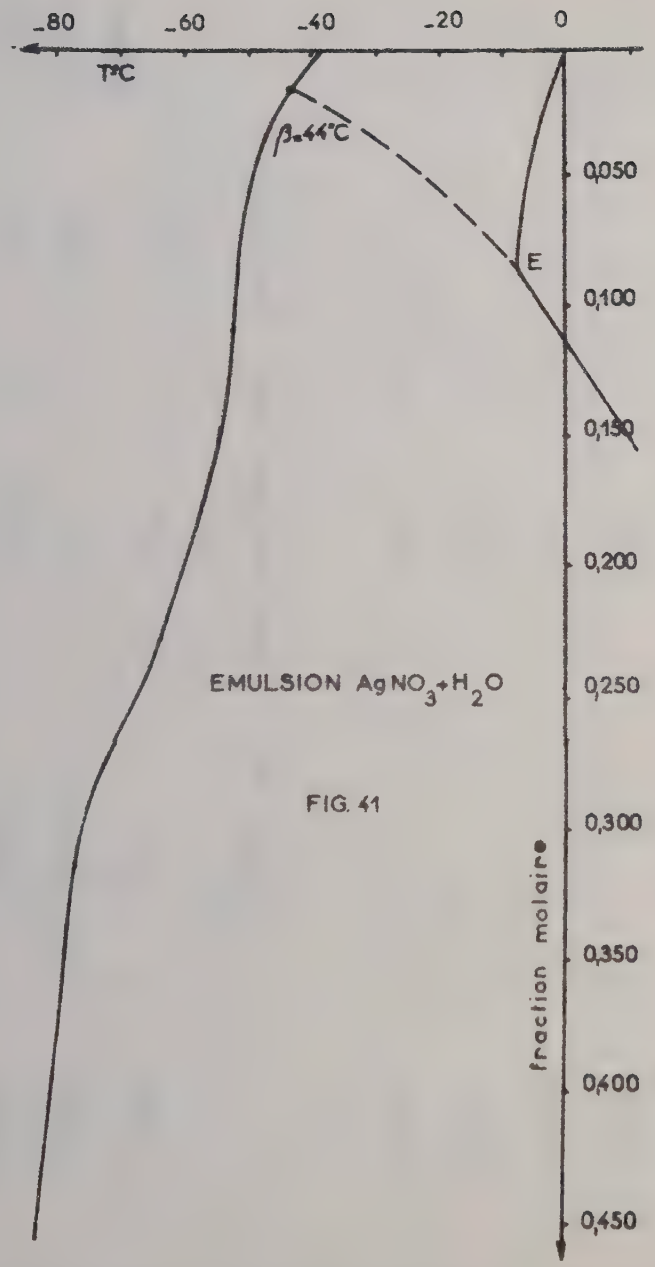

-80
-60
-40
-20
0
T°C
β=44°C
E
0,050
0,100
0,150
0,200
0,250
0,300
0,350
0,400
0,450
fraction molaire
EMULSION $AgNO_3+H_2O$

FIG. 41

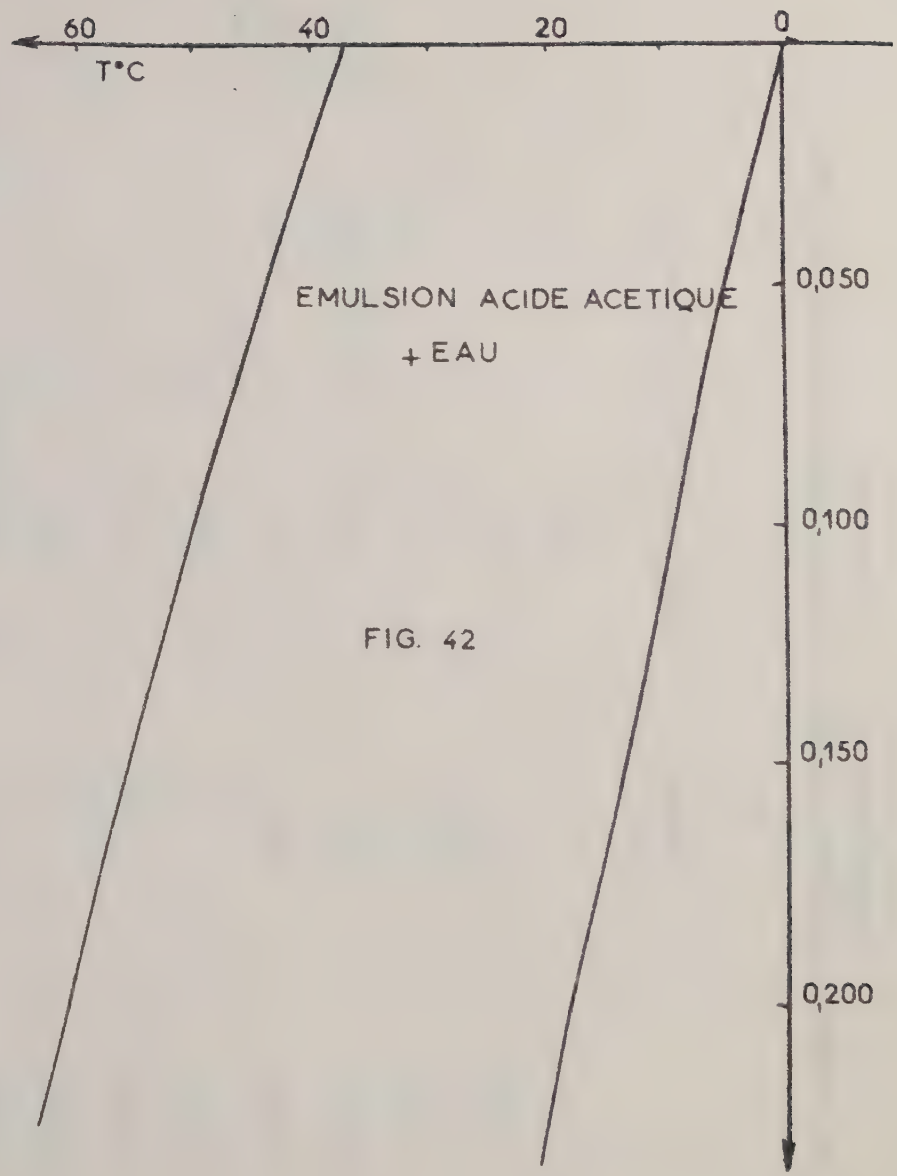

60
40
20
0
T°C
EMULSION ACIDE ACETIQUE
+ EAU
0,050
0,100
0,150
0,200

FIG. 42

que la différence entre l'humidité relative de la solution et l'humidité relative ambiante. Le phénomène est symétrique : Lorsque l'humidité relative ambiante est supérieure à l'humidité relative de la solution, il y a "condensation" de vapeur d'eau à travers la couche d'huile.

La masse d'eau "évaporée" ou "condensée" est d'autant plus grande, pour un même laps de temps, que la couche d'huile est plus mince et que la surface d'échange est plus grande.

Pour une surface d'évaporation de 25 cm^2 et une hauteur d'huile de vaseline de 18 mm surmontant 4 mm d'eau pure, la masse d'eau "évaporée" est de 150 mg. par 24 heures, sans agitation, à 50°C sous la pression atmosphérique normale.

Pour des émulsions, la vitesse d'"évaporation" ou de "condensation" est considérablement plus élevée. Cela tient sans doute à l'importance des interfaces eau ou solution/huile. Pour fixer les idées, la perte de masse peut être de l'ordre de 250 mg heure à 50°C, pour une surface d'évaporation (émulsion/atmosphère) de 25 cm^2).

Il est donc possible de concentrer rapidement, par ce procédé, toute solution saline aqueuse émulsionnée. Mais il importe de savoir si l'émulsion est restée homogène ou a subi une altération. L'expérience montre que si l'on prend soin de concentrer l'émulsion à la température ambiante (l'évaporation est alors très lente), en l'agitant régulièrement (à l'aide d'un agitateur magnétique, par exemple), celle-ci reste très homogène ; l'analyse thermique différentielle, notamment, fournit aux changements d'état des pics très aigus, comparables à ceux de l'émulsion primitive.

Cette technique est maintenant utilisée de façon courante au laboratoire pour obtenir des solutions hyperconcentrées à la température ambiante, solutions dont les concentrations correspondent à des températures de saturation très élevées pouvant dépasser 200°C et même 300°C. Ces solutions sont étudiées au point de vue diélectrique (hyperfréquences et ondes kilométriques), par diffraction des rayons X, ...

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé à leur caractère de métastabilité, ce qui nous a permis de compléter les résultats que nous avons rapportés plus haut en précisant l'allure des courbes d'hypercongélation au voisinage des points hypereutectiques (points de rencontre des courbes d'hypersolubilité et d'hypercongélation). Cette étude nous a conduit à confronter nos résultats avec ceux obtenus par Mlle DUBARRY sur la sursaturation des solutions salines aqueuses (résultats de laboratoire

Les émulsions sont obtenues par évaporation d'une émulsion de base bien définie. La concentration de la solution relative à l'une de ces émulsions est déterminée d'après la perte de masse au cours de l'évaporation. Les résultats obtenus sont recoupés en opérant sur des émulsions réhydratées.

Les figures 43, 44 et 45 montrent que les points expérimentaux se placent de façon très satisfaisante sur les courbes d'hypercongélation correspondant aux autres méthodes de préparation d'émulsion, ou les prolongent convenablement. On voit apparaître à partir d'une certaine concentration, un relèvement brutal dû à ce que l'on a atteint le phénomène de rupture de la sursaturation.

Mais un doute subsiste sur la valeur des concentrations des phases dispersées car le phénomène de migration de l'eau à travers l'émulsionnant est peut être accompagné d'une migration partielle du sel qui peut rester finement dispersé dans l'huile, donnant lieu à une évaluation excessive de la concentration. Les points de réhydratation ne se placent pas toujours sur la courbe obtenue par déshydratation. Ils évoluent toujours vers les concentrations croissantes dans le cas de K Cl , Rb Cl . Par contre, la figure 45 montre que pour NH_4 Cl on a une superposition remarquable (D. DUBARRY , résultats de laboratoire non publiés).

Certaines séries d'expériences qui ont donné, pour les solutions de K Cl, un palier d'hypercongélation semblent à rejeter car l'examen de l'émulsion au microscope montre des monocristaux cubiques isolés en dehors des gouttes de l'émulsion. Par un mécanisme qui reste à élucider, il semble que l'évaporation amène la séparation du sel solide en proportion sensiblement égale à celle de l'eau évaporée, ce qui fixe la concentration.

Un mécanisme analogue doit intervenir chaque fois que la déshydratation et la réhydratation ne donnent pas des courbes superposables.

De toute façon, on peut considérer comme assez satisfaisant le fait que la courbe d'hypersolubilité amorcée par déshydratation passe, en général, près du point α déterminé par les méthodes antérieurement exposées.

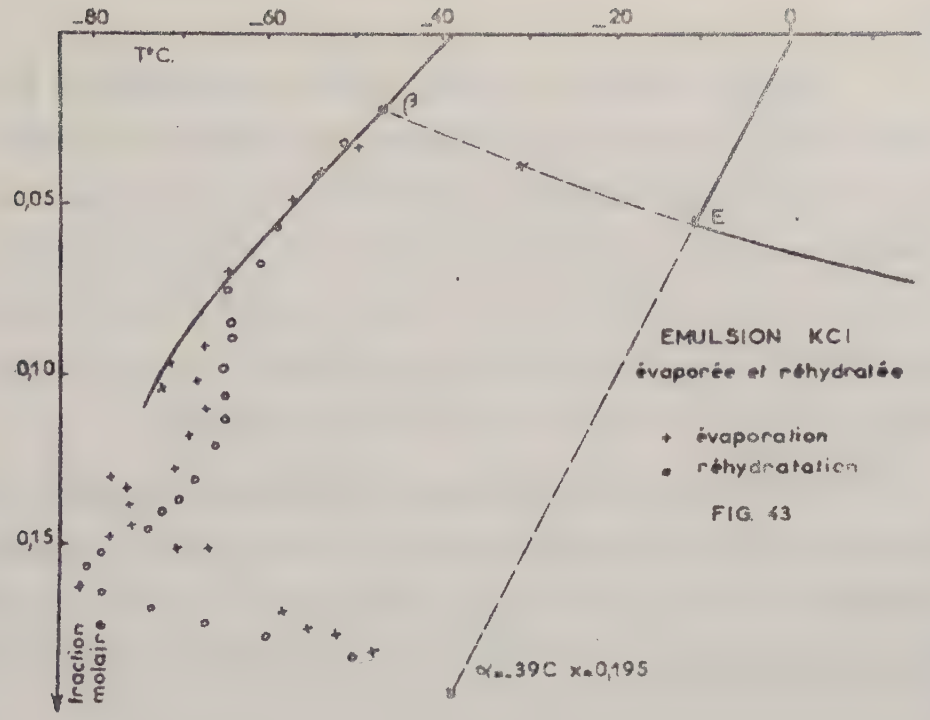

-80
-60
-40
-20
0
T°C.
β
E
0,05
0,10
0,15
fraction molaire
EMULSION KCl
évaporée et réhydratée
+ évaporation
• réhydratation
α -39C x=0,195

FIG. 43

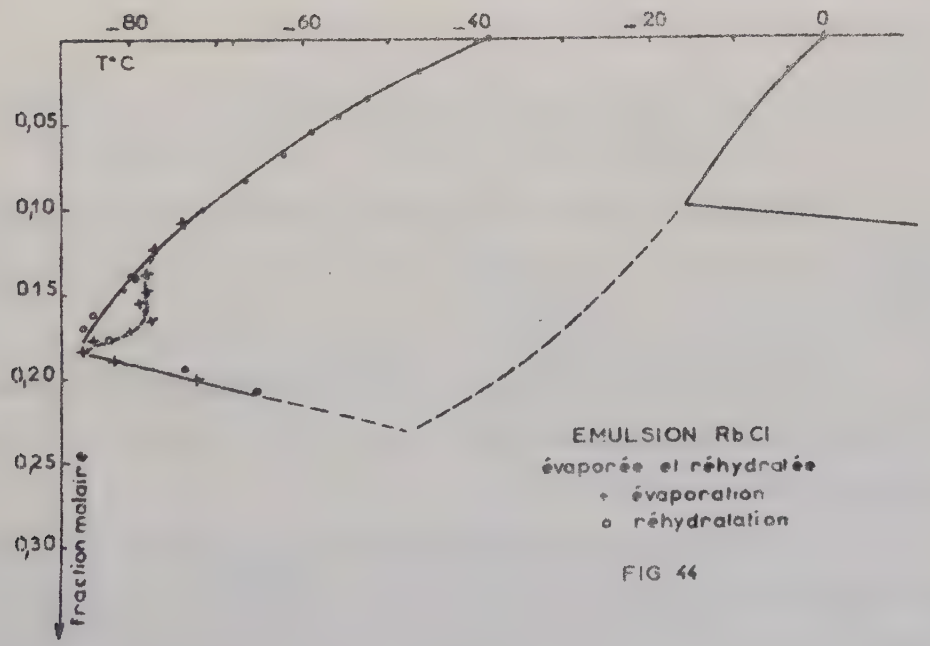

-80
-60
-40
-20
0
T°C
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
fraction molaire
EMULSION RbCl
évaporée et réhydratée
+ évaporation
o réhydratation

FIG 44

Remarque :

Les pics obtenus sur la courbe d'hypersolubilité sont des pics de congélation, bien qu'ils nous indiquent les ruptures de sursaturation. En effet, dès que le sel précipite à température inférieure à celle du point β (-46° pour les solutions de K Cl) on obtient une évolution probable des gouttes vers un état d'équilibre thermodynamique sel-solution qui doit être situé sur la branche métastable de la courbe de solubilité. Dans ces conditions, comme cette branche métastable rencontre la courbe d'hypercongélation à -46°, la cristallisation entraîne la congélation.

On constate d'ailleurs expérimentalement qu'en poursuivant la déshydratation jusqu'à obtenir des concentrations plus élevées que celle donnant une température de cristallisation spontanée de -46° pour K Cl (température de β en général) la température se fixe au palier -46°, preuve que la cristallisation précède alors la congélation.

8°) Solutions de KNO_3 et autres nitrates

Cette étude fournit des analogies, mais surtout de profondes différences avec celle de K Cl. Les émulsions s'opèrent de façon identique. Les résultats sont consignés sur le diagramme de la figure 46.

La courbe de solubilité du sel montre une grande variation de solubilité avec la température. La température eutectique est de -2,9°C, la concentration eutectique de 10,8 % ($x = 0,021$).

La courbe d'hypercongélation prend naissance au point d'abscisse -33° comme pour toutes les phases aqueuses étudiées en émulsions lanolinées, mais à partir d'une fraction molaire de 0,003 on ne constate pratiquement plus d'abaissement de la température de congélation : elle reste fixée à -42°C à 2 degrés près. Elle est précédée dans ce cas d'une congélation marquée par un signal faible mais très reproductible à -36°C (à 2 degrés près).

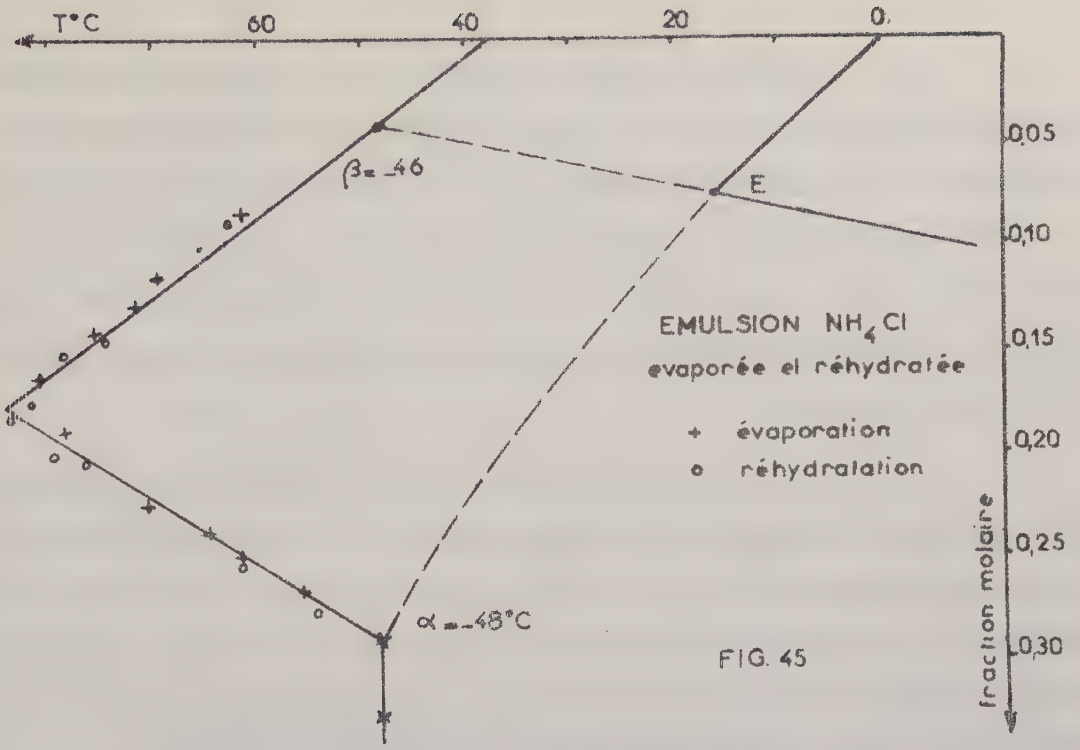

T°C
60
40
20
0.
β= -46
E
α = -48°C
EMULSION NH_4Cl
evaporée et réhydratée
+ évaporation
o réhydratation
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
fraction molaire

FIG. 45

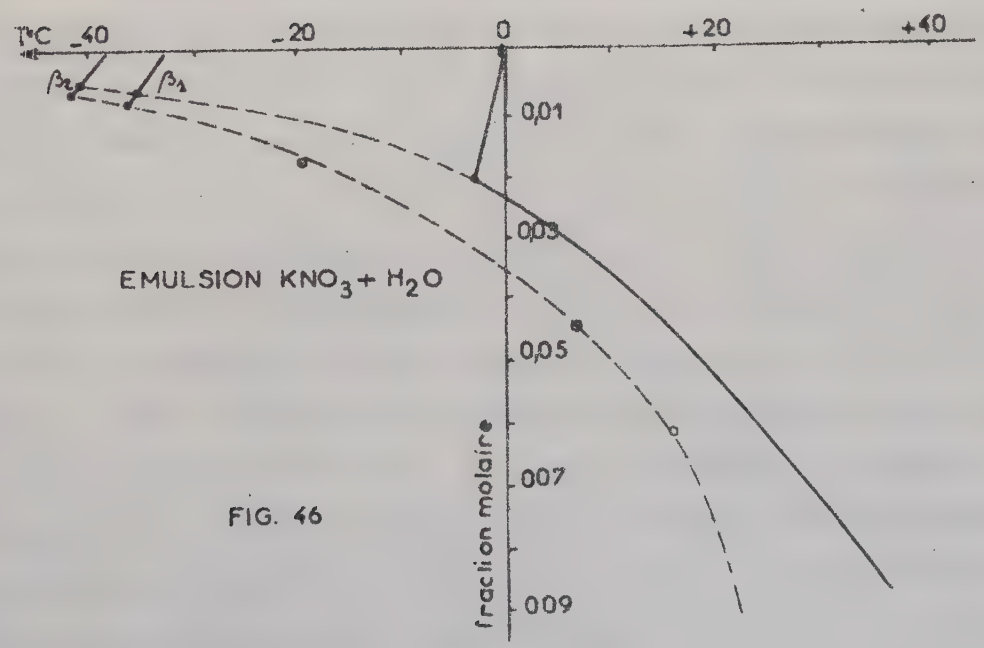

T°C -40
-20
0
+20
+40
β_2
β_1
EMULSION $KNO_3 + H_2O$
0,01
0,03
0,05
007
009
fraction molaire

FIG. 46

La fusion eutectique des solutions de concentrations supérieures à la valeur eutectique amène lors d'un second refroidissement des solidifications aux mêmes températures ; il paraît donc établi que pour des concentrations supérieures à $x = 0,003$ le sel précipite en premier lieu entraînant la solidification totale en β_2 au seuil $-38°C$ et en β_1 au seuil $-33°C$. Cette solidification à $-36°C$ d'une faible proportion de gouttes, est peut être due à la présence dans les gouttes d'une variété particulière de cristaux.

Pour une solution saturée à $48°C$, nous avons obtenu deux pics d'analyse thermique d'importance comparable (figure 47) ; mais ce ne fut qu'une exception. La mise en évidence directe de la rupture de sursaturation s'est heurtée à de grandes difficultés : ni la méthode d'analyse thermique, ni celle d'analyse d'impédance ne donnent de résultats certains ou reproductibles ; cela provient du fait que la chaleur de précipitation du sel est beaucoup plus faible que la chaleur de congélation de l'eau ; d'autre part, dans la bande de fréquence utilisable, les variations de capacité et de résistance de l'émulsion en fonction des variations de concentrations salines sont également inappréciables ; quelques essais sur des fréquences de l'ordre du mégacycle n'ont rien donné, l'appareil disponible (Q-mètre) ne pouvant s'employer avec une émulsion dont la conductivité était trop élevée. Nous avons obtenu quelques indications assez reproductibles par analyse dilatométrique, mais les légères dilatations obtenues sont peu supérieures à la sensibilité de la méthode (figures 48,49,50 et 51) . Nous les donnons sous toute réserve ; mais il y a lieu de remarquer que les températures relevées se placent sur une courbe d'hypersolubilité assez bien définie et régulière correspondant à des sursaturations de 12 à $14°C$; ceci constitue un résultat assez remarquable car on observe précisément la même valeur très bien définie pour les ampoules de $2\ cm^3$ de solutions de KNO_3 (P. XANS) . La recherche du point α s'est révélée tout aussi décevante (fig. 52). Le refroidissement d'une émulsion de faible concentration (sous-eutectique) après congélation et fusion eutectique ne donne aucun signal net quelle que soit la méthode employée ; tout au plus peut-on déceler une légère dilatation de l'ordre de 3 mm vers $-3°C$ pour une solution à $5,8\ \%$ $(x = 0,0108)$. On ne trouve ensuite aucune trace de signal en abaissant

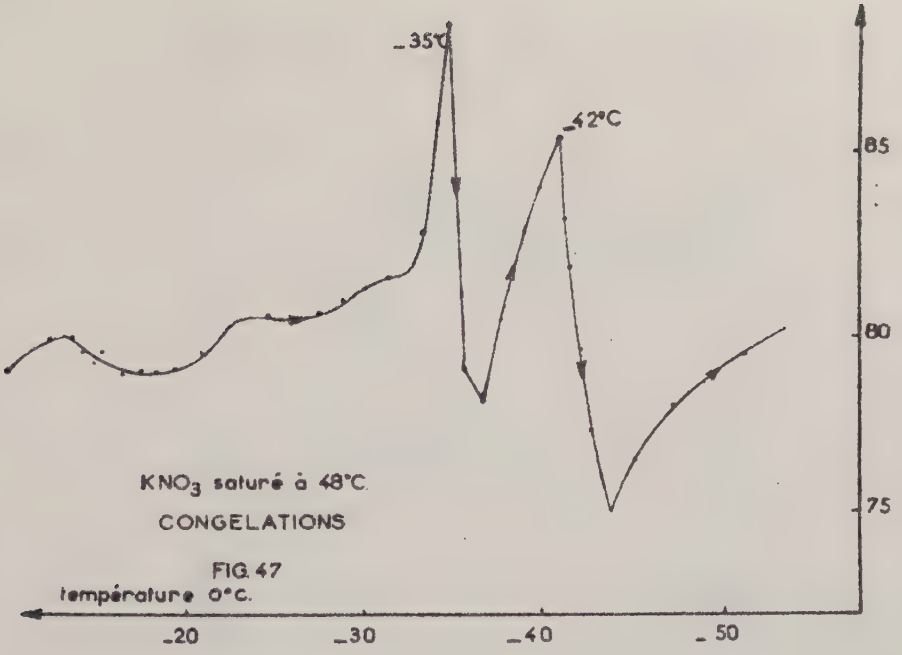

-35°C
-42°C
85
80
75
KNO3 saturé à 48°C.
CONGELATIONS
température 0°C.
-20
-30
-40
-50

FIG. 47

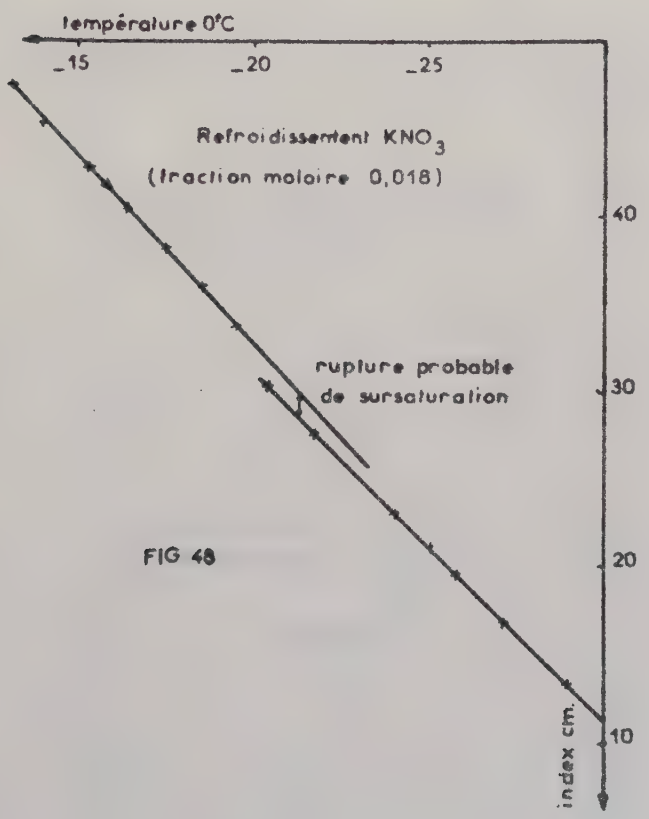

température 0°C
-15
-20
-25
Refroidissement KNO3
(fraction molaire 0,018)
40
rupture probable
de sursaturation
30
20
10
index cm.

FIG 48

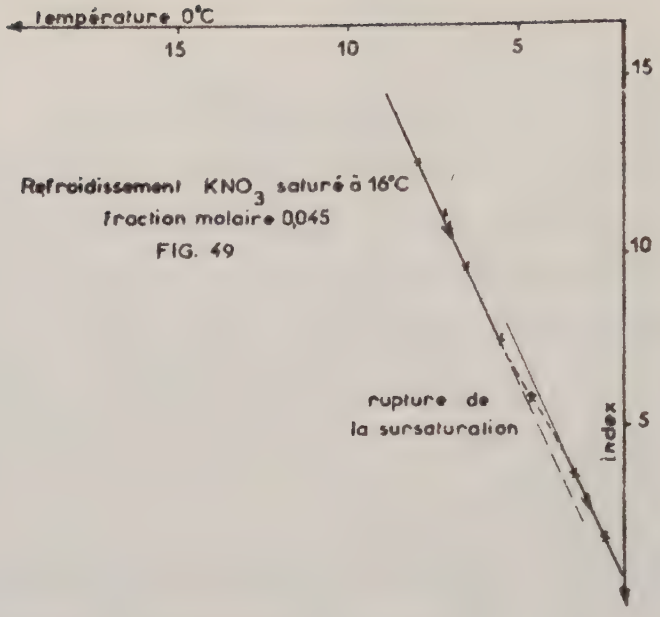

température 0°C
15
10
5
15
10
5
index
Refroidissement KNO_3 saturé à 16°C
fraction molaire 0,045
rupture de
la sursaturation

FIG. 49

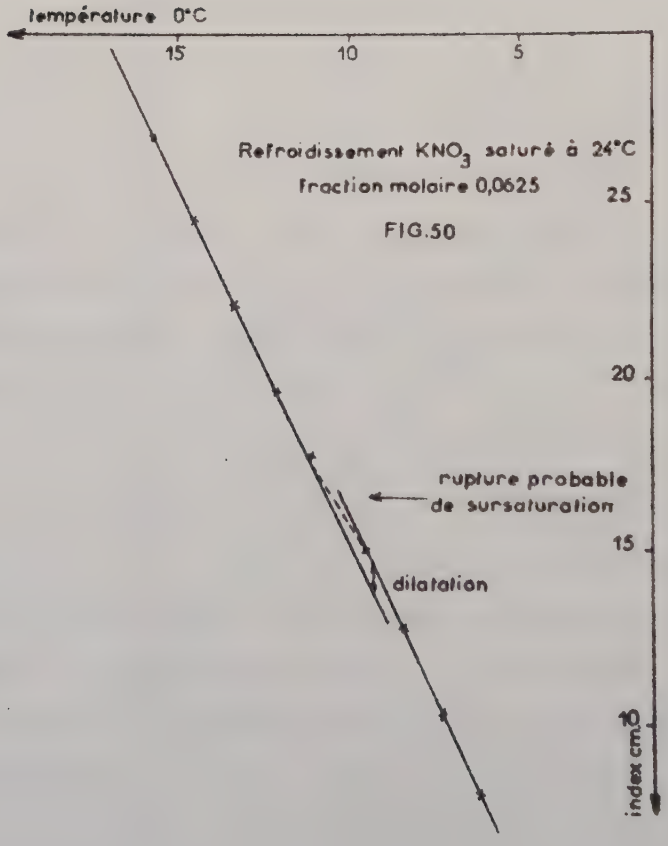

température 0°C
15
10
5
Refroidissement KNO_3 saturé à 24°C
fraction molaire 0,0625
25
20
15
10
index cm
rupture probable
de sursaturation
dilatation

FIG.50

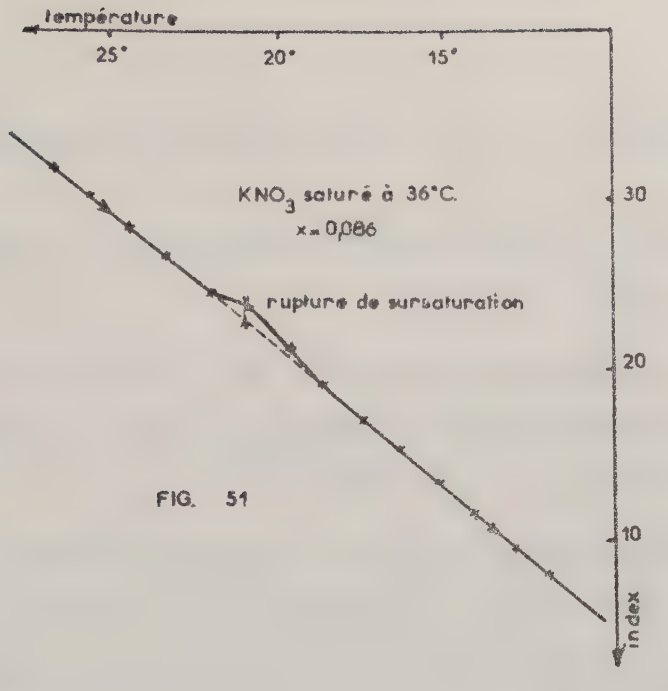

température
25°
20°
15°
KNO_3 saturé à 36°C.
x = 0,086
rupture de sursaturation
30
20
10
index

FIG. 51

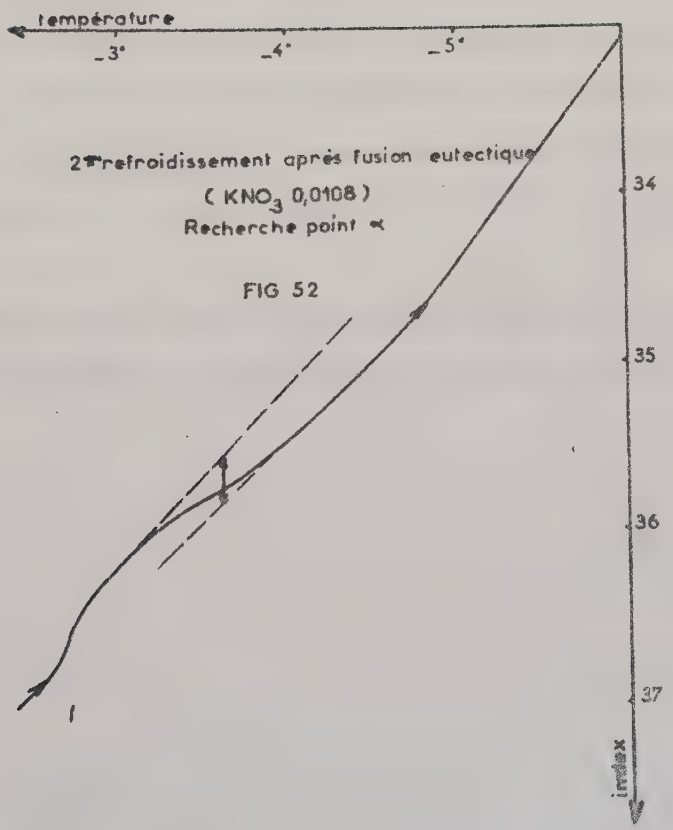

température
-3°
-4°
-5°
2ème refroidissement après fusion eutectique
(KNO_3 0,0108)
Recherche point ∝
34
35
36
37
index

FIG 52

la température jusque vers - 50°C ; mais on retrouve au réchauffement le signal eutectique.

KNO_3 semble présenter en émulsion une sursaturation du même ordre qu'en volumes de 2 cm^3 .

Ces phénomènes propres à KNO_3 n'ont pas été retrouvés avec les sels de potassium étudiés, ni avec les nitrates de sodium ou de strontium. Ils ne sont donc liés ni à l'anion NO_3^- , ni au cathion K^+ .

Par contre nous les avons retrouvés lors d'une étude sommaire de nitrate de baryum. Par exemple : une solution saturée à 36°C de concentration 10,8 % (x = 0,077) congèle en donnant un léger pic à - 33°C et un pic principal à - 38,5°C. On obtient après fusion eutectique à - 0,7° au second refroidissement un point dédoublé, comme pour KNO_3 à ces mêmes températures ; nous n'avons pas fait d'étude systématique de ce sel à toutes concentrations, mais la détermination du point α a été couronnée de succès ; en opérant comme d'habitude on trouve la valeur - 2,2°C à 0,1° près en employant une échelle galvanométrique 3 fois plus sensible que d'habitude (10 microvolts par division au lieu de 30). Cette valeur représente la moyenne de 5 expériences.

Cette valeur est compatible avec une sursaturation de 35° environ, valeur précisément trouvée pour ce même sel sous des volumes de solution de l'ordre de 2 cm^3 .

V PARTIE

CONCLUSIONS ET DISCUSSION THEORIQUE

V PARTIE

CONCLUSIONS ET DISCUSSION THEORIQUE

Nous pouvons dégager de notre étude relative à la surfusion des solutions aqueuses de chlorure de potassium, l'ensemble des conclusions suivantes, qui doivent s'appliquer, ainsi que nous l'avons montré, à la plupart des solutions salines aqueuses et avoir de ce fait un vaste caractère de généralité :

Pour de très faibles teneurs en sel, les taux de surfusion des solutions salines aqueuses sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à ceux que l'on observe pour des volumes identiques d'eau pure, soit : 38°C environ pour des volumes de l'ordre du micron-cube : 14°C pour des volumes de plus de quelques mm^3. Ce dernier résultat est en parfaite conformité avec des résultats précédemment obtenus (C. LAFARGUE, 1958).

Lorsqu'on considère des solutions de plus forte concentration, il existe, pour chaque sel et pour chaque concentration, un taux de surfusion bien défini qui dépend du volume de la phase liquide.

Il est donc possible de tracer, dans le diagramme de solubilité du sel, deux branches d'hypercongélation, l'une Γ_1 correspondant au taux de surfusion de 14°C relatif à l'eau pure, l'autre Γ_2 correspondant au taux de surfusion de 38°C.

Tableau XII : Taux moyens de surfusion observés pour diverses solutions aqueuses ($2\ cm^3$) et écarts moyens.

Solutions de	
K Cl	$14,6 \pm 0,8°C$
Na Cl	$15 \pm 0,9°C$
NH_4 Cl	$13 \pm 0,9°C$
Acide acétique	$16 \pm 0,9°C$

Tableau XIII : Taux limites de surfusion observés pour diverses solutions aqueuses (quelques microns-cubes).

Solutions de	
Eau pure	38°C
K Cl	52°C
Na Cl	51°C
NH_4 Cl	41°C
Acide acétique	42,5°C
Rb Cl	53°C
Cs Cl	56°C
Ag NO_3	45,5°C

TABLEAUX XII et XIII

Tableau XIV : Valeurs de $\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$ relatives à des solutions salines aqueuses de K Cl

Fraction molaire x	Température de congélation normale T (°K)	Taux de surfusion $(\Delta T_s)_1$	$\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$
K Cl (volumes de 2 cm^3)			
0	273,2	13	0,048
0,026	272,5	14	0,051
0,090	271,5	14	0,051
0,015	270,5	14	0,052
0,027	268	14	0,052
0,033	266,9	13	0,049
0,038	266,2	15	0,056
0,045	265,2	15,5	0,058
0,051	263,2	14	0,053
			Valeur moyenne 0,052 $\pm$ 0,002

Tableau XV : Na Cl (volumes de 2 cm^3)

0	273,2	13,5	0,049
0,016	270,2	14,5	0,054
0,033	266,2	13,5	0,051
0,041	264,2	13,5	0,051
0,063	258,2	15,5	0,060
0,072	255,2	15,5	0,061
0,080	252,2	16,5	0,065
0,088	248,6	16,4	0,066
0,097	244,8	15,1	0,062
			Valeur moyenne 0,057 $\pm$ 0,006

Tableau XVI : Valeurs de $\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$ relatives à des solutions salines aqueuses de NH_4Cl

Fractions molaires x	congélation normale T (°K)	Taux de surfusion $(\Delta T_s)_1$	$\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$
	NH_4Cl (volumes de 2 cm^3)		
0,065	272	13,6	0,046
0,012	270,7	17	0,052
0,015	270	14	0,040
0,015	269,9	15	0,043
0,016	269,8	16,5	0,048
0,029	267,2	18	0,045
0,036	265,7	22	0,054
0,054	261,7	25	0,051
	256,2	30,5	0,052
		Valeur moyenne	$0,047 \pm 0,004$

Tableau XVII : Acide acétique (volumes de 2 cm^3)

0,015	271,6	15	0,055
0,032	270	15	0,055
0,069	266,2	16	0,060
0,114	262,2	16	0,061
0,167	257,7	16	0,062
0,26	249,6	15,5	0,062
0,31	247,2	20	0,080

Ceci revient à dire que la température de congélation des solutions surfondues varie de façon continue en fonction de la concentration, pour un volume de phase liquide déterminé.

Les deux courbes d'hypercongélation précédentes délimitent dans le plan une zone bien définie à l'intérieur de laquelle se produisent les ruptures de surfusion.

La dépendance entre la courbe d'hypercongélation Γ_1 et la courbe normale de congélation Γ est particulièrement simple. Le taux de surfusion dépendant peu de la nature du sel et de la concentration de la solution (tableaux XII, XIV, XV, XVI et XVII , Γ_1 se déduit pratiquement de Γ par une translation de - 14°C parallélement à l'axe des températures. Ce résultat est bien en accord avec ceux de HOLLSTEIN (1949) pour des volumes de 2 cm^3 d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et de C. LAFARGUE (1952) pour des volumes de quelques mm^3 de diverses solutions salines.

Par contre, pour des volumes de l'ordre du micron-cube, le taux de surfusion varie assez largement en fonction de la concentration et de la nature de la solution, ainsi que l'indique le tableau XIII .

La dépendance entre Γ_2 et Γ n'apparaît pas, de ce fait, aussi simplement que dans le cas de Γ_1 .

On peut se demander si la grandeur caractérisant le mieux le taux de métastabilité est bien la différence ΔT_s entre la température normale de congélation et la température de congélation effectivement observée.

L'existence d'une branche continue d'hypercongélation peut être expliquée théoriquement, ainsi que l'a montré C. LAFARGUE (1952) en introduisant dans les équations d'équilibre thermodynamique entre phases l'énergie de surface du germe de glace responsable du changement d'état, dont il est nécessaire de tenir compte

lorsqu'on a affaire à un germe de très petites dimensions.

Si l'on désigne par : σ la tension interfaciale glace/solution ; λ le volume molaire de la glace ; n_G , n_L , n_D les nombres de moles de glace, d'eau liquide et de sel dissous ; μ_G , μ_L , μ_D , les potentiels chimiques rapportés à 1 mole de glace, d'eau liquide et de sel dissous le potentiel thermodynamique de la solution saline à la température T , sous la pression p en présence d'un germe de glace supposé sphérique de rayon ρ , a pour expression :

$$G\ (p,\ T) = n_G\ \mu_G + n_L\ \mu_L + n_D\ \mu_D + 4\pi\sigma\rho^2$$

La fonction G est extrêmée (vis à vis d'une variation de n_G) lorsque :

$$\mu_G - \mu_L + \frac{2\,\sigma\lambda}{\rho} = 0$$

soit, en désignant par ΔH la variation d'enthalpie relative à l'apparition d'une mole de glace au sein de la solution saline

$$\frac{\Delta T_s}{T} = - \frac{2\sigma\lambda}{\Delta H} \cdot \frac{1}{\rho}$$

en désignant par T la température normale de congélation, et par ΔT_s le taux de surfusion nécessaire pour que le germe de glace de rayon ρ puisse se développer au sein de la solution.

Lorsque la phase glace apparaît au sein de la solution, après la phase sel, la température à laquelle le changement d'état doit se produire, s'il n'existe pas de relation de structure entre la glace et le sel, est définie par le système :

$$\mu_G - \mu_L + \frac{2\,\sigma\lambda}{\rho} = 0$$

$$\mu_S = \mu_D$$

équations qui montrent que la congélation de la solution doit se produire à la température correspondant au point de rencontre du prolongement métastable de la branche de solubilité ($\mu_S = \mu_D$) avec la courbe d'hypercongélation :

$$\mu_G - \mu_L + \frac{2\sigma\lambda}{\rho} = 0$$

ce qui est bien conforme à l'expérience.

La théorie précédente conduit ainsi à considérer les valeurs du quotient $\frac{\Delta T_s}{T}$ plutôt que les valeurs mêmes de ΔT_s.

Si nous examinons tout d'abord le cas des volumes les plus importants, comme T varie peu, dans les limites de concentrations considérées, le quotient $\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$ varie peu, pour un sel donné, en fonction de la concentration de la solution (tableaux XIV , XV , XVI et XVII) . Il semble toutefois que $\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$ tende à augmenter , en même temps que la concentration de la solution.

Ces résultats conduisent à penser que le rapport $\frac{\sigma}{\rho \Delta H}$ doit varier peu lorsqu'on passe d'une solution à l'autre. Si l'on admet, ce qui parait légitime, que pour une même solution saline le rayon ρ du germe de glace responsable du changement d'état est pratiquement constant, on en conclut que le quotient $\frac{\sigma}{\Delta H}$ doit prendre des valeurs du même ordre pour toutes les solutions salines. Ce résultat n'a, en soi, rien de très surprenant si l'on se souvient que la plupart des auteurs admettent entre les tensions interfaciales liquide/solide, liquide/gaz ou solide/gaz les mêmes rapports qu'entre les chaleurs latentes de changement d'état : liquide → solide, liquide → gaz ou solide → gaz.

Tableau XVIII : Valeurs extrêmes de $\frac{(\Delta T_s)_2}{T}$ relatives à diverses solutions aqueuses (volumes de quelques microns-cubes).

	Eau	0,139
Solutions de :	K Cl	0,181
	Na Cl	0,211
	NH_4 Cl	0,170
	Acide acétique	0,166
	Rb Cl	0,209
	Cs Cl	0,221

Si nous examinons maintenant le cas de volumes de l'ordre du micron-cube nous constatons que $\frac{(\Delta T_s)_2}{T}$ varie dans des limites encore plus étendues que $(\Delta T_s)_2$, car, lorsque la concentration de la solution croît, $(\Delta T_s)_2$ augmente alors que T diminue (Tableaux V et XVIII). Or la théorie précédente fournit des valeurs de $\frac{(\Delta T_s)_2}{T}$ proportionnelles à celles de $\frac{(\Delta T_s)_1}{T}$ si l'on admet que le rayon ρ_2 du germe de glace responsable du changement d'état est constant, ce qui doit être le cas, au moins en première approximation. On est donc conduit :

- ou bien à rejeter cette dernière hypothèse et à admettre que le rayon du germe varie largement et de façon continue en fonction de la concentration ; cela paraît peu probable.

- ou bien à admettre que le quotient $\frac{\sigma}{\Delta H}$ varie très fortement suivant les solutions, ce qui paraît également assez improbable.

- ou bien à admettre que pour les dimensions des germes considérés, la théorie développée à partir de la thermodynamique des surfaces n'est plus valable. Cette difficulté avait déjà été soulevée par C. LAFARGUE (1952), qui estime que la notion d'énergie interfaciale devenant trop vague pour des germes de très petites dimensions, le calcul du potentiel chimique des faces cristallines devrait être effectué directement à partir des énergies des groupements moléculaires. Nous pensons qu'il s'agit là effectivement de la plus grave difficulté soulevée par cette théorie.

Nous avons été ainsi conduit à chercher une autre grandeur capable de mieux représenter les phénomènes. Il est logique de penser que la croissance du germe doit dépendre de la différence entre l'activité de l'eau dans la solution saline surfondue et l'activité de la glace à la même température. Or, l'activité de l'eau dans la solution saline est pratiquement indépendante de la température et égale à l'activité de la glace à la température T correspondant à l'équilibre glace-solution (C. LAFARGUE 1952).

Le calcul de l'activité a de la glace à différentes températures a été effectué par C.LAFARGUE (1952) à partir de l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ en prenant pour valeurs des dérivées $d(\text{Log. } a)/dT$ et $d^2(\text{Log. } a)/dT^2$ les valeurs $9,69.10^{-3}$ et 3.10^{-8} à 273°K. Nous rapportons dans le tableau XIX, non publié jusqu'ici, les valeurs de a à différentes températures.

Nous en avons déduit les valeurs des quantités :

$$\Delta a_1 = a - a_1$$

$$\Delta a_2 = a - a_2$$

relatives aux branches d'hypercongélation Γ_1 et Γ_2 des solutions aqueuses de chlorure de potassium (tableaux XX et XXI).

On constate que Δa_1 et Δa_2 varient très peu le long des courbes d'hypercongélation Γ_1 et Γ_2. Leurs valeurs moyennes sont :

$$\Delta a_1 = 0,123 \pm 0,005$$

$$\Delta a_2 = 0,332 \pm 0,006$$

L'écart moyen étant inférieur aux erreurs d'expérience, on peut considérer que la grandeur Δa reste constante le long d'une courbe d'hypercongélation donnée et caractérise le mieux les phénomènes de métastabilité observés.

Ces conclusions suggérées par l'étude des solutions aqueuses de chlorure de potassium semblent avoir un vaste caractère de généralité, ainsi que cela résulte des tableaux XXII à XXX relatifs à diverses solutions aqueuses.

Le tableau XXXI montre en outre que lorsqu'on passe de l'eau pure à une solution déterminée, Δa change de valeur. La variation observée, indépendante de la concentration de la solution, semble être caractéristique du sel. La recherche d'une relation entre la valeur de Δa et les propriétés du sel présenterait le plus haut

Tableau XIX : Activité a de la glace à différentes températures.

t (°C)	a	t (°C)	a
0	1	- 40	0,676
- 2	0,981	- 42	0,665
- 4	0,962	- 44	0,653
- 6	0,943	- 46	0,640
- 8	0,925	- 48	0,628
- 10	0,907	- 50	0,616
- 12	0,889	- 52	0,604
- 14	0,872	- 54	0,592
- 16	0,855	- 56	0,581
- 18	0,838	- 58	0,570
- 20	0,822	- 60	0,559
- 22	0,806	- 62	0,548
- 24	0,790	- 64	0,538
- 26	0,774	- 66	0,527
- 28	0,759	- 68	0,517
- 30	0,744	- 70	0,507
- 32	0,729	- 72	0,497
- 34	0,716	- 74	0,488
- 36	0,703	- 76	0,479
- 38	0,690	- 78	0,469
		- 80	0,460

Tableau XX : Valeurs de Δa_1 relatives à des solutions salines aqueuses de K Cl (2 cm^3) .

Fraction molaire x	Activité a à la température normale de congélation	Activité a_1 à la température T_1 de congélation	Δa_1	Ecart entre Δa_1 et la valeur moyenne
0, 026	0, 997	0, 868	0, 129	+ 0, 6
0, 090	0, 988	0, 856	0, 132	+ 0, 9
0, 015	0, 974	0, 854	0, 120	- 0, 3
0, 027	0, 951	0, 824	0, 127	+ 0, 4
0, 033	0, 941	0, 832	0, 109	- 1, 4
0, 038	0, 934	0, 808	0, 126	+ 0, 3
0, 045	0, 925	0, 797	0, 128	+ 0, 5
0, 051	0, 908	0, 792	0, 116	- 0, 7

Valeur moyenne $\Delta a_1 = 0, 123$

Ecart moyen $\pm$ 0, 005

Erreur relative moyenne de l'ordre de $\frac{4}{100}$

Tableau XXI : Valeurs de Δa_2 relatives à des solutions salines aqueuses de K Cl.

(Volumes de quelques microns-cubes).

Fraction molaire x	Activité a à la température normale de congélation T	Activité a_2 à la température T_2 de congélation	Δa_2	Ecart entre Δa_2 et la valeur moyenne
0, 091	0, 988	0, 661	0, 327	- 0, 005
0, 018	0, 969	0, 646	0, 323	- 0, 009
0, 020	0, 956	0, 640	0, 316	- 0, 016
0, 027	0, 951	0, 622	0, 329	- 0, 003
0, 033	0, 941	0, 607	0, 334	+ 0, 002
0, 046	0, 925	0, 587	0, 338	+ 0, 006
0, 055	0, 904	0, 570	0, 334	+ 0, 002
0, 070	0, 877	0, 532	0, 345	+ 0, 013
0, 080	0, 856	0, 517	0, 338	+ 0, 005

Valeur moyenne $\Delta a_2 = 0, 332$

Ecart moyen $\pm$ 0, 006

Erreur relative moyenne $< \frac{2}{100}$

TABLEAUX XX et XXI

Valeurs de Δa_1 relatives à des solutions salines aqueuses (Volumes de 2 cm^3).

Tableau XX II : Na Cl

Fraction molaire x	a	a_1	Δa_1	Ecart par rapport à la valeur moyenne
0,016	0,971	0,843	0,128	+ 0,010
0,033	0,934	0,819	0,115	- 0,003
0,041	0,916	0,802	0,114	- 0,004
0,063	0,864	0,740	0,124	+ 0,006
0,072	0,839	0,719	0,120	+ 0,002
0,080	0,814	0,690	0,124	+ 0,006
0,088	0,785	0,672	0,113	- 0,005
0,097	0,756	0,657	0,099	- 0,019

Valeur moyenne $\Delta a_1 = 0,118$

Ecart moyen $\pm$ 0,006

Erreur relative moyenne de l'ordre de $\frac{5}{100}$

Tableau XXIII : NH_4 Cl

0,065	0,988	0,869	0,119	+ 0,007
0,012	0,976	0,847	0,129	+ 0,017
0,015	0,969	0,872	0,097	- 0,015
0,015	0,968	0,864	0,104	- 0,008
0,016	0,967	0,851	0,116	+ 0,004
0,029	0,943	0,839	0,104	- 0,008
0,036	0,930	0,806	0,124	+ 0,012
0,054	0,894	0,782	0,112	0
	0,847	0,741	0,106	- 0,006

Valeur moyenne $\Delta a_1 = 0,112$

Ecart moyen $\pm$ 0,008

Erreur relative moyenne de l'ordre de $\frac{7}{100}$

Tableau XXIV : Acide acétique

0,015	0,989	0,851	0,138	+ 0,6
0,032	0,969	0,839	0,130	- 0,2
0,069	0,934	0,798	0,136	+ 0,4
0,114	0,898	0,767	0,131	- 0,1
0,167	0,859	0,731	0,128	- 0,4
0,26	0,796	0,680	0,116	- 1,2
0,31	0,774	0,630	0,144	+ 1,2

Valeur moyenne $\Delta a_1 = 0,132$

Ecart moyen $\pm$ 0,006

Erreur relative moyenne de l'ordre de $\frac{4}{100}$

Valeurs de Δa_2 relatives à des solutions salines aqueuses (Volumes de quelques microns-cubes)

Tableau XXV : Na Cl

Fraction molaire x	a	a_2	Δa_2	Ecart par rapport à la valeur moyenne
0,014	0,971	0,679	0,292	- 0,009
0,026	0,953	0,646	0,307	+ 0,006
0,033	0,934	0,634	0,300	- 0,001
0,044	0,909	0,610	0,299	- 0,002
0,051	0,893	0,592	0,301	0
0,065	0,862	0,570	0,292	- 0,009
0,071	0,839	0,538	0,301	0
0,075	0,827	0,527	0,300	- 0,001
0,081	0,814	0,507	0,307	+ 0,006
0,084	0,800	0,488	0,312	+ 0,011

Valeur moyenne $\Delta a_2 = 0,301$

Ecart moyen $\pm$ 0,004

Erreur relative moyenne de l'ordre de $\frac{1}{100}$

Tableau XXVI : NH_4 Cl

0,0065	0,988	0,692	0,296	+ 0,001
0,021	0,959	0,661	0,298	+ 0,003
0,025	0,957	0,661	0,296	+ 0,001
0,036	0,930	0,634	0,296	0
0,043	0,916	0,622	0,294	- 0,002
0,060	0,881	0,592	0,289	- 0,006

Valeur moyenne $\Delta a_2 = 0,295$

Ecart moyen $\pm$ 0,002

Erreur relative moyenne $< \frac{1}{100}$

Tableau XXVII : Acide acétique

0,0695	0,934	0,634	0,300	+ 0,014
0,167	0,859	0,570	0,289	+ 0,003
0,232	0,819	0,551	0,268	- 0,020

Valeur moyenne $\Delta a_2 = 0,286$

Ecart moyen $\pm$ 0,012

Erreur relative moyenne $\frac{3}{100}$

intérêt. Malheureusement, la confrontation doit porter sur un nombre très élevé de résultats, si l'on veut formuler une hypothèse valable.

Tableau XXXI : Valeurs moyennes de Δa_1 et de Δa_2 relatives à différentes solutions aqueuses.

	Δa_1	Δa_2
Eau pure	0,128	0,310
K Cl	0,123	0,332
Na Cl	0,118	0,301
NH_4 Cl	0,112	0,295
Acide acétique	0,132	0,286
Rb Cl		0,327
Cs Cl		0,339
Ag NO_3		0,326

Par ailleurs, le fait que Δa soit constant le long d'une branche d'hypercongélation semble infirmer la théorie de TURNBULL. On comprend mal, en effet, pourquoi la température et la concentration de la solution ne joueraient aucun rôle, si l'on avait affaire à une nucléation homogène à laquelle cette théorie s'appliquerait.

Si l'on admet par contre la théorie développée par C. LAFARGUE (1951, 52, 53) faisant intervenir la structure du liquide révélée par les figures de diffraction des rayons X , on obtient une explication plus satisfaisante. Le fait que, pour un volume de phase liquide déterminé, la rupture de la surfusion soit caractérisée par une valeur Δa déterminée, indépendante pour une même solution de sa concentration, laisse en effet supposer que le germe initial de glace, dont le développement ne peut se produire que si le taux de déséquilibre de la solution est suffisant, est le même dans l'eau pure et dans la solution saline (la très légère différence entre le Δa de la

solution et le Δ a de l'eau pure indiquant une légère influence du sel). Le germe de glace préexisterait donc au sein de la solution comme au sein de l'eau pure. De plus, il serait pratiquement indentique dans les deux cas. On est ainsi conduit à penser que l'on doit retrouver localement, même dans les solutions salines de concentrations les plus élevées, le même ordre à faible portée que dans l'eau pure.

Si ce résultat s'avérait exact, il jetterait d'intéressantes clartés sur le problème extrêmement complexe et très mal connu de la structure des liquides. En raison de son importance, plusieurs chercheurs se sont attachés au laboratoire à le vérifier par diverses méthodes (analyse des solutions surfondues et sursaturées en hyperfréquences, par diffraction des rayons X à basse température; analyse en ondes kilométriques des solides obtenus par voie irréversible, ...).

Il faut noter que le fait que l'on retrouve par diffraction des rayons X, pour de nombreuses solutions salines, les anneaux diffus de l'eau pure en constitue une première confirmation. Mais, alors que la technique des rayons X ne peut apporter, sur la structure des liquides, que des renseignements globaux, de caractère statistique, l'étude de la surfusion des solutions salines aqueuses serait susceptible de fournir des indications sur l'ordre à faible portée pouvant exister localement au sein du liquide.

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

BARNES H.T. 1906 Ice formation, N.Y.Wiley 95

BARNETCHE G. 1964 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

BAYARDELLE M. 1954 C.R.Académie Sc. PARIS 239 - 988

BIDAULT G. 1960 Bull. Obs. Puy de Dôme n°3 - p.121

BIGG E.K. 1953 Proc. Phys. Soc. B 66 - 688

BLAGDEN 1788 Phil. Trans 78 - 409

BREWER A.W. - PALMER H.P. 1951 Proc. Phys. Soc. 64 - 765-773

BRUN E. - PLAN M. 1946 C.R. Ac. Sc. 223 - 351-352

CARTE A.E. 1956 Proc. Phys. Soc. B 69 - 1028

CHAHAL - MILLER 1965 Brit. J. Appl. Phys. 16 (2) - 231-239

CWILONG B.M. 1945 Nature 155 - 361-362

1947 Proc. Roy.Soc. A 190 - 137-143

1947 J. Glaciol. 2 - 53

1947 Nature 160 - 198

1949 Nature 163 - 727

DESPRETZ 1837 C.R. Ac. Sc. 4 - 124-130

1839 Ann. Chim. Phys. (2) 70 - 5 - 81

DORSEY N.M. 1938 J. Res. Nat. Bur. Stand 20 - 799-808

DOUCET Y. 1946 Group. Rech. Aéro. 35 - 1 - 31

DUBARRY D. 1965 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

DUFOUR C. 1861 Arch. Sc. Phys. Nat. GENEVE 10 - 346

1861 Arch. Sc. Phys. Nat. GENEVE 11 - 22

1861 C. R. Ac. 52 - 750-752

1861 Ann. Phys. Leipzig. Pogg 114 - 530

1863 Ann. Scn. Soc. Vaud Sc. Nat. 68 - 370

1863 Ann. Chim. Phys. 68 - 370-393

FACY L. 1950 J. Sc. Météo 2 - 7 - 18

FAHRENHEIT G.D. 1721 Phil. Trans. 33 - 78

FINDEISEN W. - SCHULZ C. 1944 Forsch. u. Erf. des Reichwetterd. BERLIN a-27

FOURNIER D'ALBE E.M. 1948 Nature 162 - 921

1949 Q. J. R. M. S. 75 - 1 - 16

FUKUTA N. 1966 J. Atmosph. Sc. 23 (2) - 196-20

GAY-LUSSAC 1836 Ann. Chim. Phys. 63 - 359

HEVERLY J.R. 1948 Thesis Ph. D. Penn. State Coll.

HOLLSTEIN 1949 Cité par WEICKMANN Berichte des deutsen Wetterdienst : Die Eisphase in der Atmosphär.

JACOBI W. 1955 J. Met. 12 - 408

JOHNSON J. 1948 Thesis Sc. Mass. Inst. Res. (July)

1950 Trans. Ann. Géophys. Un. 31 - 123

KOTARO HONDA 1949

KNOLLENBERG R.G. 1966 J. Atmosph. Sc. 23 (2) - 202 - 6

LAFARGUE C. 1951 C. R. Acad. Sci. 230 - 2 022

1952 Thèse PARIS

1953 Bull. Obs. Puy de Dôme n°1 p.12

1958 C. R. Acad. Sc. 246 - 1894

LERE-PORTE M. 1965 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

LICHANOT A. 1964 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

MASON J. B. 1950 Q. J. R. M. S. 76 - 59

1952 Q. J. R. M. S. 78 - 22

MEYER J. - PFAFF W. 1935 A. Anorg. Chem. 224 - 305

MONGE Ph. 1965 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

MONTMORY R. 1955 Bull. Obs. Puy de Dôme n°4 - p.108

MOSSOP C.S. 1955 Proc. Phys. Soc. B.68 - 193

MOUSSON A. 1858 Ann. Phys. Chem. 105 - 161-71

PALME 1947 Group. Rech. Aéro. 73 - 4 - 10

PEDEBOSCQ D. 1965 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

POUND G.M. - MADONNA L.A. - PEAKE S.L. 1953 J. Colloïd. Sc. 8 - 187

POWER B. - POWER R. 1962 Nature 194 - 1170-71

PRUPPACHER H. 1963 J. Chem. Phys. 39 (6) - 1586-94

RAU W. 1944 Schr. Deutsch. Akad. Luft. BERLIN 8 - 65

RAU W. 1949 Wetter und Klima 3.4. - 81-92

SOULAGE G. 1956 Thèse PARIS

SERPOLAY R. 1958 Bull. Obs. Puy de Dôme n°3 - p.81

1959 Bull. Obs. Puy de Dôme n°3 - p.81

1956 Bull. Obs. Puy de Dôme n°3 - p.86

SMITH-JOHANNSEN 1948 (cf. La Mer, Yates Acad. Sc. U.S.A. 18 Nov. 1947)

TAKEO-HORI 1956 Treion Kagaku A - 15 - 33 - 42

TURNBULL - FISHER 1949 J. Chem. Phys. Lancaster Pa. 17 - p.71

XANS P. 1965 Diplôme Etudes Supérieures C.S.U. de PAU

BIBLIOGRAPHIE CONSULTEE

SURFUSION

BECKER K.A. - LACMANN R. 1962 Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge Bd. 33 - S.225-240

BUCKLE E.R. - UBBELOHDE A.R. 1960 A - 259 - 325

1960 A - 260 - 193

1961 A - 261 - 197

LACMANN R. 1962 Die Kristallkeimbildung in kleinen Tropfen Z. Naturforsch - 17 a

LANGHAM E.J. - MASON B. J. 1958 Proc. Roy. Soc. A - 247 - 493

SANDER A. - DAMKOEHLER G. 1943 Naturwissenschaften 31 - 460

SCHAEFER V.J. 1952 Indust. En. Chem. 44 - 1300

TURNBULL 1950 J. Appl. Physics 21 - 1022

VOLMER 1939 Kinetik der Phasenbildung Dresden und Le ipzig

PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE

COLE K.S. - COLE R.H. 1941 J. Chem. Phys. 9 - 341

GRANICHER H. - SCHERRER P. - STEINEMANN A. 1954 Helv. Phys. Acta 27 - 217

STEINEMANN AD. - GRANICHER H. 1957 Helv. Phys. Acta 30 - 553

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA GLACE

Vu et approuvé
Bordeaux, le 29 Septembre 1966
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 30 Septembre 1966
Le Recteur
de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN